

Zur Theorie der Chemisorption an Übergangsmetallen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt von
Gerold Doyen
aus München



1975



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Zur Theorie der Chemisorption an Übergangsmetallen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Gerold Doyen
aus München

1975



Berichterstatter: 1. Prof.Dr. G. Ertl

2. Prof.Dr. J. Voigtländer

Tag der mündlichen Prüfung: 18.7.1975

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1972 bis August 1973 am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Universität Hannover und von August 1973 bis Mai 1975 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München unter Leitung von Prof.Dr.G.Ertl durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof.Dr.G.Ertl, bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Diskussionen zu Dank verpflichtet.

Mein Dank gilt ferner allen Mitarbeitern unserer Gruppe für ihr Interesse und viele Diskussionen.

Dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften bin ich für die Überlassung von Rechenzeit dankbar; der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für finanzielle Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung	1
II.	Theoretische Formulierung des Chemisorptions= problems in Hartree-Fock Näherung	7
	a) Ausgangspunkt und grundsätzliche Näherungen	7
	b) Reduktion auf ein weniger umfangreiches Problem mit Hilfe der Chemisorptionsmatrix	16
	c) Isolierung des Oberflächenmoleküls durch Basistransformation	19
	d) Simulierung einer endlichen Breite der Energiebänder des Metalls	25
	e) Vergleich des vorliegenden Modells (mit Überlapp) mit dem orthogonalen Andersonmodell	38
	f) Hinweise zur Interpretation von Photoemissions= spektren mit Hilfe des beschriebenen Modells	50
	g) Bemerkungen zur Berücksichtigung von Korrelationseffekten	54
III.	Die effektive Zustandsdichte	59
	a) Einleitung	59
	b) Kopplung eines Orbitals mit s-Charakter an ein freies Elektronengas	61
	c) Kopplung der Adorbitale an das d-Band	67
	d) Gruppenorbitale und andere in der Literatur erschienene Ansätze	73

IV. Numerische Ergebnisse und Vergleich mit dem Experiment	76
a) Allgemeine Beschreibung des Vorgehens bei der numerischen Behandlung eines Chemisorptionssystems	76
1.) Wahl der Parameter E_{Ai}^0 , U_{ij} , J_{ij}	76
2.) Wahl der Einteilchenwellenfunktionen für das Adteilchen	77
3.) Vereinfachung der Überlappberechnung durch Übergang zu einer orthogonalen Basis für das Molekül	78
4.) Variation des Slaterexponenten für unbesetzte Adorbitale	80
5.) Parametrisierung der Metalloberfläche	85
6.) Details zur Berechnung der Variation der Adsorptionsenergie mit der Geometrie des Adsorptionskomplexes	87
b) Ergebnisse zur molekularen Chemisorption	92
1.) Kohlenmonoxid	92
2.) Molekularer Stickstoff	113
3.) Stickoxid	116
c) Ergebnisse zur atomaren Chemisorption	120
1.) Wasserstoff	120
2.) Sauerstoff	134
V. Zusammenfassung	144
VI. Literaturverzeichnis	149

I. Einleitung

Unter Chemisorption versteht man die Erscheinung, daß quantenmechanische Teilchen (Atome oder Moleküle) an Festkörperoberflächen haften mit Energien größer als 10 kcal/Mol, ohne dabei das Kristallgitter entscheidend zu stören. Bei Erhöhung der Temperatur desorbieren die Teilchen (dieser Name wird im folgenden für chemisorbierte Atome und Moleküle benutzt) und hinterlassen eine reine Oberfläche.

In den letzten Jahren ist das Interesse an einer zuverlässigen Theorie der Chemisorption an Metalloberflächen immer mehr gestiegen. Die oberflächenspezifischen, experimentellen Techniken sind inzwischen soweit entwickelt und angewandt worden, daß eindeutige, reproduzierbare Ergebnisse für eine große Klasse von wohldefinierten Chemisorptionssystemen vorliegen, die qualitativ und quantitativ verstanden und erklärt werden müssen. Die ersten theoretischen Erklärungsversuche gingen meist von einer der beiden groben Vorstellungen aus, die in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt sind.

Abb. 1 beschreibt ein s -Orbital- oder Wellenmodell. Ein Teilchen, das sich, vom mikroskopischen Standpunkt aus, weit vor der Oberfläche befindet, "sieht" vom Metall nur ein konstantes Potential, das von der Dipolschicht der Metalloberfläche herrührt. Wenn der Abstand nun verringert wird, so können die Elektronen schließlich durch die schmaler werdende Potentialbarriere hindurchtunneln. Ein vorher auf dem Ad-

teilchen lokalisiertes Elektron hat also jetzt eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Metall, und umgekehrt kann ein Metallelektron mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auf dem adsorbierten Teilchen angetroffen werden. Die Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf Adteilchen und Metall wird u.a. bestimmt durch die Eigenschaften der Potentialbarriere und durch die Stärke der Abstoßung zweier Elektronen im Adorbital. Als Adorbitale werden in der vorliegenden Arbeit die Wellenfunktionen des freien Adteilchens bezeichnet. Die Elektron-Elektron Abstoßung ergibt sich ungefähr als Differenz zwischen Elektronenaffinität A und Ionisierungsenergie I .

Die Abb.1 kann zusammen mit dem eben beschriebenen Mechanismus als grobe Veranschaulichung des Andersonmodells¹⁾ gelten, bei dem die Übergangswahrscheinlichkeit der Elektronen durch Hoppingmatrixelemente V beschrieben wird, die im Prinzip aus einem Potentialverlauf der skizzierten Art zu berechnen sind. Die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Rechnungen enthalten wesentliche Aspekte von dem hier skizzierten Schema der Chemisorptionsbindung. So wird die Näherung stets beibehalten, daß ein Elektron auf dem Adteilchen vom Metall ein konstantes Potential sieht, dessen Lage relativ zum Fermi-niveau durch die Austrittsarbeit der reinen Metalloberfläche gegeben ist und als Vakuumniveau bezeichnet wird. Änderungen der Austrittsarbeit bei Chemisorption ergeben sich durch den erwähnten Elektronenübergang und werden von einem

Modell dieser Art prinzipiell erfaßt.



Abb.1: Schematischer Potentialverlauf bei Chemisorption

Eine andere Art zur Beschreibung der Chemisorptionsbindung ist durch Abb.2 veranschaulicht und kann als lokalisiertes Orbitalmodell bezeichnet werden. Ein solches Modell steht der Vorstellung von einer gewöhnlichen chemischen Bindung näher und ist z.B., im Gegensatz zum vorher beschriebenen Modell, eher in der Lage, das Auftreten von geordneten Adsorptionsstrukturen verständlich zu machen, wie sie in LEIS-Experimenten beobachtet werden. Die Abb.2 suggeriert, daß ein adsorbiertes Teilchen einen energetisch günstigsten Platz dort finden wird, wo der Überlapp der Atomorbitale mit Orbitalen der Metallatome am größten ist. Ein derartiges Prinzip des maximalen Überlapps wird bei den späteren numerischen Rechnungen eine gewisse Rolle spielen.

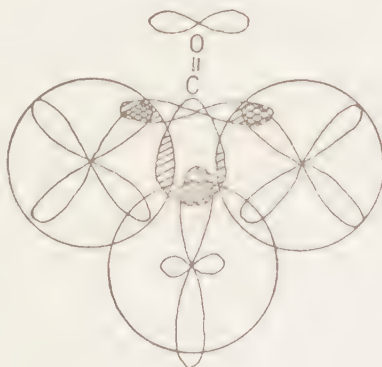


Abb.2: Lokalisiertes
Orbitalmodell für
Chemisorption

Die Notwendigkeit für Modellannahmen der beschriebenen Art ergibt sich natürlich daraus, daß die Schrödingergleichung für ein derartig großes Vielteilchensystem, wie es bei der Chemisorption vorliegt, viel zu kompliziert ist, um auch nur näherungsweise gelöst werden zu können. Es zeigt sich aber immer mehr, daß eine Theorie Aspekte beider Modellvorstellungen in sich fassen muß, wenn sie semiquantitative Aussagen machen will.

Im folgenden sollen die wichtigsten der bisher erschienenen theoretischen Ansätze kurz aufgezählt werden. Zuerst sind die "empirischen Theorien" zu erwähnen²⁾, die versuchen, auf den Spuren der Paulingschen Theorie eine Korrelation zu finden zwischen experimentell gemessenen Größen (wie Änderung der Austrittsarbeit, Adsorptionsenergie, usw.) und den Eigenschaften des separierten Adteilchens und des Substrats. Ein derartiges Vorgehen kann natürlich im allgemeinen nicht zum mikroskopischen Verständnis der Chemisorption beitragen.

Die übrigen Arbeiten kann man grob unterteilen in "Cluster Theorien" und solche, die versuchen, das Metall mit Oberfläche als Ganzes zu beschreiben. Bei dem ersten Ansatz wird das Adteilchen, nach der intuitiven Vorstellung eines Oberflächenmoleküls, nur an eine kleine Anzahl von Metallatomen (gewöhnlich weniger als zehn) gekoppelt. Auch ein derartiges System ist bereits zu groß, um mit ab initio Methoden behandelt werden zu können. Es ist jedoch möglich, semiempirische Verfahren anzuwenden, die sich bei der Berechnung größerer

Moleküle bereits gut bewährt haben (EHI, CNDO, SCF- $X\alpha$)³⁾.

Bei der zweiten Art des Vorgehens kann man unterscheiden zwischen rein numerischen Methoden und solchen, die versuchen mit Hilfe eines Modell-Hamiltonoperators, der anpaßbare Parameter enthält, Einsicht in die mikroskopischen Zusammenhänge zu gewinnen.

Die numerischen Methoden umfassen den Dichtefunktional Formalismus⁴⁾ und den LCMTO-Ansatz⁵⁾. Für einige Chemisorptions-systeme konnte damit gute Übereinstimmung mit dem Experiment erreicht werden.

Andersonoperator¹⁾, Hubbardoperator⁶⁾, Induced Covalent Bond Modell⁷⁾ sind die Schlagwörter für die gebräuchlichsten Modell-Hamiltonoperatoren. Die Arbeiten auf dieser Linie beschränken sich zu einem großen Teil auf eine qualitative Diskussion der Wasserstoffchemisorption^{8,9,10,11)}. Andere Chemisorptionssysteme sind bisher nur vereinzelt behandelt worden¹²⁾.

Die hier präsentierte Arbeit geht im Prinzip ebenfalls von einem Modell-Hamiltonoperator aus, der seinem physikalischen Gehalt nach dem Andersonoperator nahesteht. Der Unterschied zu anderen Arbeiten im Andersonmodell besteht im wesentlichen in zwei Punkten:

- 1.) Die Hoppingmatrixelemente werden nicht als unabhängige Parameter behandelt, sondern soweit es die Theorie mit einbezogen, daß ein Vergleich verschiedener Chemisorptions-systeme möglich und sinnvoll wird.

2.) Durch die sorgfältigere Behandlung der Hoppingmatrixelemente wird es möglich, die Abhängigkeit der Ergebnisse von der Art der gewählten Basis im gewissen Maße zu untersuchen. Durch die Erweiterung der Basis (d.h., Einbeziehung mehrere Adorbitale und des s-Bandes) ergeben sich in einigen Fällen qualitativ andere Ergebnisse als sie bisher mit Hilfe des Andersonmodells gewonnen wurden.

Teil II gibt eine Erläuterung des Formalismus, bei dem die Näherungen sukzessive eingeführt werden. Außerdem wird der Einfluß der Nichtorthogonalität genauer untersucht, so daß in der Literatur bisher nicht diskutierte Aspekte deutlich werden. Teil III beschreibt die Behandlung der Hoppingmatrixelemente, wobei der Begriff der effektiven Zustandsdichte eingeführt wird. Die numerischen Ergebnisse für eine Anzahl einfacher Chemisorptionssysteme werden in Teil IV präsentiert und ausführlich mit dem Experiment verglichen.

II. Theoretische Formulierung des Chemisorptionsproblems in Hartree-Fock Näherung

a) Ausgangspunkt und grundsätzliche Näherungen

Die vorliegende Arbeit geht von folgenden Näherungen aus, ohne ihre Bedeutung und Auswirkungen zu diskutieren:

- 1.) Born-Oppenheimer Näherung, d.h., die Bewegung der Ionenrümpfe verläuft unabhängig von der Elektronenbewegung.
- 2.) Vernachlässigung relativistischer Effekte.
- 3!) Keine Anregung von Gitterschwingungen, d.h., $T=0$.

Auch mit diesen Vereinfachungen stellt die theoretische Beschreibung der Chemisorption noch ein äußerst kompliziertes Vielteilchenproblem dar, nämlich das von sehr vielen miteinander wechselwirkenden Fermionen in einem äußeren, nur teilweise periodischen Potential. Die Gesamtwellenfunktion dieses Systems kann in Form einer Determinantenentwicklung geschrieben werden. Ein vollständiges System von Slaterdeterminanten kann aus einem vollständigen System von Einteilchenwellenfunktionen konstruiert werden. Ein zu Grunde gelegtes System von Wellenfunktionen wird auch als Basis bezeichnet. Die Größe der Einteilchenbasis bestimmt im entscheidenden Maße den Komplikationsgrad des zu lösenden mathematischen Problems. Deshalb versucht man mit einer möglichst kleinen Anzahl von Einteilchenwellenfunktionen zu arbeiten. So verwendet News²⁾ für seine Beschreibung der Wasserstoffchemisorption z.B. die Basis:

$$\{ |1s\uparrow\rangle, |1s\downarrow\rangle, |k_i\uparrow\rangle, |k_j\downarrow\rangle \} \quad (1)$$

wobei i, j die Wellenfunktionen innerhalb des d-Bandes etikettieren. Durch eine derartig eingeschränkte Basis können gewisse physikalisch relevante Effekte möglicherweise von vornherein ausgeschlossen sein. So wird im obigen Fall z.B. die Ankopplung des Wasserstoffatoms an das s-Band und die Polarisierbarkeit des H-Atoms nicht erfaßt. Um einen möglichst allgemeinen Formalismus zu erhalten, wird die Einteilchenbasis so gewählt, daß für jede Spinorientierung M auf dem chemisorbierten Teilchen lokalisierte Orbitale und K Elektronenbänder des Metalls berücksichtigt werden, d.h., die Einteilchenbasis ist von der Gestalt:

$$\{ |A1\uparrow\rangle, |A1\downarrow\rangle, |A2\uparrow\rangle, |A2\downarrow\rangle, \dots, |AM\uparrow\rangle, |AM\downarrow\rangle, |k1_i\uparrow\rangle, |k1_j\downarrow\rangle, \dots, |kK_i\uparrow\rangle, |kK_j\downarrow\rangle \} \quad (2)$$

Befinden sich im Grundzustand des betrachteten Systems m Elektronen mit dem Spin $\uparrow$ und n mit dem Spin $\downarrow$, so erhält man sämtliche für die Determinantenentwicklung der Gesamtwellenfunktion benötigten $(m+n)$ -Slaterdeterminanten, indem man die Elektronen auf jede mögliche Art und Weise unter Erhaltung des Gesamtspins auf die zur Verfügung stehenden Einteilchenwellenfunktionen verteilt.

Die exakte Lösung des so vorgegebenen (verglichen mit der Realität schon stark vereinfachten) Problems besteht nun darin, die Koeffizienten dieser Determinantenentwicklung so zu bestimmen, daß die Gesamtenergie des Systems ein Minimum erreicht.

Die vorliegende Arbeit legt jedoch ihr Hauptaugenmerk auf eine

Näherungslösung, die sog. Hartree-Fock Lösung. Korrelations= effekte, d.h., Effekte, die mit Hilfe dieser Näherung nicht erfaßt werden können, werden nur vereinzelt diskutiert. Die Hartree-Fock Lösung sucht die Gesamtwellenfunktion in Form einer einzigen Slaterdeterminante auf von der Art:

$$\Psi = |1\uparrow\rangle |2\uparrow\rangle \dots |m\uparrow\rangle |1\downarrow\rangle |2\downarrow\rangle \dots |n\downarrow\rangle \quad , \quad (3)$$

wobei die darin enthaltenen Einteilchenwellenfunktionen

Linearkombinationen der Einteilchenbasisfunktionen sind, d.h.,

$$|is\rangle = a_{1s} |A1s\rangle + a_{2s} |A2s\rangle + \dots + a_{Ms} |AMs\rangle + \sum_{i=1}^{N+} b_{1is} |k_{1is}\rangle + \\ + \dots + \sum_{i=1}^{N_K} b_{Kis} |k_{Kis}\rangle \quad (4)$$

wobei $s = \uparrow$ oder $\downarrow$.

Diejenige Wahl der Koeffizienten $\{a_{is}, b_{jks}\}$, die den Erwartungswert $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ (H = Hamiltonoperator) minimiert, charakterisiert die Hartree-Fock Lösung. Dieses Variationsproblem kann auf ein Pseudoeinteilchenproblem reduziert werden¹³⁾ von der Form:

$$H_{\text{eff}}^s |is\rangle = \mathcal{E}_{is} |is\rangle \quad (5)$$

Wir benutzen die folgenden Abkürzungen:

$$\langle Ais | H_{\text{eff}}^s | Ais \rangle = E_{Ais} \\ \langle Ais | H_{\text{eff}}^s | k_{jls} \rangle = V_{ijl}^s \quad (6)$$

$$\langle k_{ijs} | H_{\text{eff}}^s | k_{ijs} \rangle = E_{k_{ijs}}$$

und machen die Vereinfachungen:

$$\langle Ais | H_{\text{eff}}^s | Ajs \rangle = 0 \quad \text{für } i \neq j \quad (7a)$$

$$\langle k_{ijs} | H_{\text{eff}}^s | k_{tus} \rangle = 0 \quad \text{für } i \neq t \text{ und } j \neq u \quad (7b)$$

$$E_{kijs} = E_{kils} = E_{kis} \quad (7c)$$

$$E_{ki\uparrow} = E_{ki\downarrow} = E_{ki} \quad (7d)$$

Die in den Gleichungen (7a) bis (7d) angeführten Vereinfachungen sind notwendig, um das Problem einer numerischen Lösung zugänglich zu machen. Ihr physikalischer Gehalt soll kurz erläutert werden.

(7a) und (7b) sind offensichtlich streng richtig für das separierte System, d.h., für den Fall, daß das Adeteilchen weit von der Oberfläche entfernt ist. Die Einteilchenbasis soll nämlich so gewählt sein, daß sie die Hartree-Fock Lösung des separierten Systems darstellt. Da die Adorbitale somit wechselseitig orthogonal sind, bleiben diese Matrixelemente auch bei der Kopplung an den Festkörper klein, sofern das zusätzliche, vom Festkörper herrührende Potential keine sehr starken örtlichen Schwankungen aufweist. Dies gilt jedoch nicht für die Matrixelemente V_{ijl}^s , da ja die Adorbitale mit den Wellenfunktionen des Metalls einen nichtverschwindenden Überlapp haben.

Gleichung (7c) sagt aus, daß die Zustandsdichte eines jeden Bandes durch eine δ -Funktion angenähert wird. Dies ist allerdings für ein s-Band eine sehr drastische Vereinfachung. Der Formalismus beinhaltet aber die Möglichkeit, daß ein Band durch mehrere δ -Funktionen bei verschiedenen Energien dargestellt werden kann. Wie später gezeigt wird, kann auf diese Weise auch ein s-Band gut angenähert werden.

(7d) bedeutet Spinentartung der Metallwellenfunktionen, die bei Chemisorptionsproblemen auch für ein ferromagnetisches Metall wie Nickel angenommen werden darf, da Bandstrukturberechnungen nur eine sehr geringe energetische Aufspaltung ($\sim 0,1\text{eV}$) der Subbänder ergeben haben.

Die Gleichung (5) kann nun in Matrixform geschrieben werden, indem man das Skalarprodukt mit sämtlichen Einteilchenbasisfunktionen bildet:

$$\begin{bmatrix} E_{A1s} & C & \dots & 0 & V_{11}^s & V_{12}^s & \dots & V_{1K}^s \\ 0 & E_{A2s} & \dots & 0 & V_{21}^s & V_{22}^s & \dots & V_{2K}^s \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & C & \dots & E_{AMs} & V_{M1}^s & V_{M2}^s & \dots & V_{MK}^s \\ V_{11}^{s+} & V_{21}^{s+} & \dots & V_{M1}^{s+} & E_{K1s} & 0 & \dots & 0 \\ V_{12}^{s+} & V_{22}^{s+} & \dots & V_{M2}^{s+} & 0 & E_{K2s} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ V_{1K}^{s+} & V_{2K}^{s+} & \dots & V_{MK}^{s+} & 0 & 0 & \dots & E_{KKs} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{1s} \\ a_{2s} \\ \vdots \\ a_{Ms} \\ b_{1s} \\ b_{2s} \\ \vdots \\ b_{Ks} \end{bmatrix} = \epsilon \begin{bmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 & S_{11}^s & S_{12}^s & \dots & S_{1K}^s \\ 0 & 1 & \dots & 0 & S_{21}^s & S_{22}^s & \dots & S_{2K}^s \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1 & S_{M1}^s & S_{M2}^s & \dots & S_{MK}^s \\ S_{11}^{s+} & S_{21}^{s+} & \dots & S_{M1}^{s+} & 1 & 0 & \dots & 0 \\ S_{12}^{s+} & S_{22}^{s+} & \dots & S_{M2}^{s+} & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ S_{1K}^{s+} & S_{2K}^{s+} & \dots & S_{MK}^{s+} & 0 & 0 & \dots & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{1s} \\ a_{2s} \\ \vdots \\ a_{Ms} \\ b_{1s} \\ b_{2s} \\ \vdots \\ b_{Ks} \end{bmatrix} \quad (8)$$

Die mit einem doppelten Strich versehenen Symbole stellen Untermatrizen dar, z.B.:

$$V_{ij}^s = (V_{ij1}^s, V_{ij2}^s, \dots, V_{ijK_j}^s)$$

$$\begin{aligned}
 \mathbf{V}_{ij}^s &= \begin{bmatrix} v_{ij1}^s \\ v_{ij2}^s \\ \vdots \\ v_{ijK_j}^s \end{bmatrix} & \mathbf{E}_{kis} &= \begin{bmatrix} E_{kis} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & E_{kis} & & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & & E_{kis} \end{bmatrix} \\
 \mathbf{b}_{is} &= \begin{bmatrix} b_{i1s} \\ b_{i2s} \\ \vdots \\ b_{iN_{is}} \end{bmatrix} & & (9)
 \end{aligned}$$

Man kann nun viel an Übersicht gewinnen, indem man (8) als Gleichung für vier Blockmatrizen schreibt:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{E}_{As} & \mathbf{V}_s \\ \mathbf{V}_s^\dagger & \mathbf{E}_{ks} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{a}_s \\ \mathbf{b}_s \end{bmatrix} = \mathcal{E} \begin{bmatrix} 1 & \mathbf{s}_s \\ \mathbf{s}_s^\dagger & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{a}_s \\ \mathbf{b}_s \end{bmatrix} \quad (10)$$

Um nun Gleichung (10) zu lösen, müssen die Matrizen $\mathbf{E}_{As}$ und $\mathbf{V}_s$ bekannt sein. $\mathbf{V}_s$ wird bestimmt durch die Hopping=matrixelemente v_{ij1}^s , für die eine explizite Berechnung nicht möglich ist. Es wird deshalb eine Abschätzung nach semiempirischen Methoden benutzt, auf die später noch genau eingegangen wird. Eine ab initio Berechnung der Diagonalmatrix $\mathbf{E}_{As}$ erscheint ähnlich hoffnungslos, da sie u.a. die Auswertung der Coulomb- und Austauschintegrale zwischen Metallelektronen und auf dem Adteilchen lokalisierten Elektronen erfordert, was schon auf Grund der Größe des Systems unmöglich ist. Es wird deshalb an dieser Stelle

eine Näherung angewendet, die vom physikalischen Gesichtspunkt äquivalent ist zu der, die dem Andersonmodell¹⁾ zu Grunde liegt: Ein Elektron, das sich im Adorbital $|A_{is}\rangle$ bewegt, spürt ein örtliches Potential, das von der Anziehung des Adeteilchen-Jonenrumpfes herrührt sowie ein mittleres Potential des Festkörpers. Außerdem erfährt es eine Abstoßung durch die anderen auf dem Adeteilchen lokalisierten Elektronen. Diese Abstoßung wird, im Gegensatz zur Elektron-Elektron Wechselwirkung im Metall und zwischen Metall und Adeteilchen, explizit ausgerechnet:

$$E_{Ais} = E_{Ais}^0 + \sum_j \left(\sum_{\text{bes. } \nu} a_{\nu j-s}^2 \right) U_{ij} + \sum_{j \neq i} \left(\sum_{\text{bes. } \nu} a_{\nu js}^2 \right) (U_{ij} - J_{ij}) \quad (11)$$

U_{ij} und J_{ij} sind die Coulomb- und Austauschintegrale für das betrachtete Elektron im Falle des freien (nicht chemisorbierten) Adeteilchens, z.B.:

$$U_{ij} = \langle A_i(1)A_j(2) | 1/r_{12} | A_i(1)A_j(2) \rangle \quad (12)$$

Die Werte für U_{ij} und J_{ij} könnten im Prinzip gemäß Gleichung (12) aus Hartree-Fock Rechnungen für das freie Adeteilchen entnommen werden. Es zeigt sich aber, daß es günstiger ist, dafür kleinere Zahlenwerte zu verwenden, da so gewisse Schwächen des Modells im begrenzten Rahmen kompensiert werden. Schrieffer und Mattis¹⁴⁾ haben für das Andersonmodell gezeigt, daß der Einfluß der Korrelationseffekte auf die magnetischen Eigenschaften sich durch eine geringere Elektron-Elektron Abstoßung berücksichtigen lassen. Herrington¹⁵⁾ betont, daß Abschirmung durch die Metallelektronen die Werte von U_{ij} ebenfalls

erheblich reduzieren können. Außerdem führen auch Bildkraft=effekte zu einer Renormalisierung dieser Größen.¹⁶⁾

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Parameter so gewählt, daß die Orbitalenergien für den separierten Fall mit den experimentell gefundenen Ionisierungsenergien übereinstimmen. Es wird dabei danach gestrebt, möglichst unterhalb der Hartree-Fock Werte zu bleiben. Für jedes Chemisorptions=system wird dies einzeln erläutert werden.

Die Koeffizienten $a_{\nu js}$ der Chemisorptionswellenfunktionen stehen im Zusammenhang mit Grimley's Netto-Besetzungszahlen^{17,18)} und der in der Theoretischen Chemie benutzten Ladungs- und Bindungsordnungsmatrix P :

$$\langle \tilde{n}_{Ajs} \rangle = P_{AjsAjs} = \sum_{\text{bes. } \nu} a_{\nu js}^2 \quad (13)$$

Die Summe erstreckt sich über alle besetzten Chemisorptions=wellenfunktionen. Daß in Gleichung (11) nur die Diagonal=elemente der Matrix P auftreten, resultiert aus der durch Gleichung (7a) beschriebenen Näherung.

Die bisher eingeführten Näherungen lassen sich zusammenfassend darstellen, indem man einen genäherten Hamiltonoperator für das Chemisorptionsproblem konstruiert. In der Schreibweise der zweiten Quantisierung lautet er:

$$\begin{aligned} H = & \sum_{s \uparrow}^{\downarrow} \left\{ \sum_{i=1}^M E_{Ais}^0 \tilde{n}_{Ais} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M U_{ij} \tilde{n}_{Ais} \tilde{n}_{Ajs} \right. \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^M (U_{ij} - J_{ij}) \tilde{n}_{Ais} \tilde{n}_{Ajs} + \sum_{i=1}^K E_{kis} \sum_{j=1}^{K_i} \tilde{n}_{kij s} \\ & \left. + \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^K \sum_{l=1}^{K_j} (v_{ijl}^s a_{Ais}^+ a_{kjl s} + v_{jil}^s a_{kjl s}^+ a_{Ais}) \right\} \quad (14) \end{aligned}$$

Die Schrödingergleichung für diesen Hamiltonoperator ist natürlich nicht identisch mit Gleichung (5). Die Hartree-Fock Näherung gewinnt man, indem man in (14) bei den Termen für die Elektron-Elektron Wechselwirkung die Besetzungszahloperatoren $\tilde{n}_{Ais}$ durch ihre Erwartungswerte $\langle \tilde{n}_{Ais} \rangle$ ersetzt. Man erhält dann einen neuen Hamiltonoperator $\mathcal{H}$, der aus einer Summe von Einteilchenoperatoren besteht. Die Schrödingergleichung für $\mathcal{H}$ kann auf das Pseudoeinteilchenproblem (5) reduziert werden¹³⁾.

b) Reduktion auf ein weniger umfangreiches Problem mit Hilfe der Chemisorptionsmatrix

Nach der Formulierung des Problems muß nun diskutiert werden, wie man eine Lösung in Hartree-Fock Näherung erhält. Es werden im folgenden die Formeln abgeleitet, die Grimley zur Behandlung von Chemisorptionsproblemen unter Einschluß des Überlapps verwendet^{17,18}). Bei Verwendung eines kleinen Satzes von Basisfunktionen sind sie für qualitative Diskussionen gut geeignet und werden in dieser Arbeit auch häufig verwendet werden. Bei einer ausgedehnten Basis erweisen sie sich meiner Ansicht nach als für numerische Zwecke zu unhandlich.

Wenn man die Gleichung (10) der Blockmatrizen ausmultipliziert, ergibt sich:

$$E_{AS} a_S + V_S b_S = E a_S + E S_S b_S \quad (15)$$

$$V_S^+ a_S + E_K b_S = E S_S^+ a_S + E b_S \quad (16)$$

Aus (16) erhält man:

$$b_S = (E_K - E \mathbb{1})^{-1} (E S_S - V_S)^+ a_S \quad (17)$$

Einsetzen in (15) ergibt:

$$\left[E_{AS} - (E S_S - V_S) (E_K - E \mathbb{1})^{-1} (E S_S - V_S)^+ \right] a_S = E a_S \quad (18)$$

Die Matrix

$$q_A(\varepsilon) := (E S_S - V_S) (\varepsilon \mathbb{1} - E_K)^{-1} (E S_S - V_S)^+ \quad (19)$$

wird als Chemisorptionsmatrix bezeichnet. Somit ergibt sich:

$$\left[E_{AS} + q_{AS}(\varepsilon) \right] a_S = E a_S \quad (20)$$

Die letzte Gleichung enthält nur noch Matrizen der Dimension

(MxM). Wir haben also aus dem ursprünglichen Problem ein Teilproblem von beträchtlich kleinerem Umfang isoliert. Durch Lösen der Matrixgleichung (20) erhalten wir M Energieeigenwerte für das zu lösende Hartree-Fock Problem. Dies entspricht genau der Formulierung, wie sie von Grimley und Pisani¹³⁾ gegeben worden ist. Diese Autoren untersuchen das Problem mit Hilfe eines Pseudo-Greens-Operators, d.h., sie betrachten:

$$[\epsilon 1 - E_{AS} - q_{AS}(\epsilon)] \tilde{G}_A^S(\epsilon) = 1 \quad (21)$$

Diese Gleichung ist identisch mit Gl. (14) von Grimley-Pisani, wenn man die Näherung (7a) macht und beachtet, daß die ungestörte Pseudo-Greensmatrix definiert ist über

$$\tilde{G}_A^{SO}(\epsilon) = [\epsilon 1 - E_{AS}]^{-1} \quad (22)$$

Für den Fall, daß man nur ein einziges Orbital auf dem Adeteilchen berücksichtigt, entartet Gl.(21) zu einer gewöhnlichen skalaren Gleichung. Dies ist der Fall bei Newns' Behandlung der Wasserstoffchemisorption, allerdings berücksichtigen die hier angegebenen Formeln im Gegensatz zu Newns den Überlapp explizit.

Aus Beziehung (11) folgt, daß die Lösung der Gleichung (20) ein Iterationsproblem darstellt. Zur Bestimmung der Energieeigenwerte werden bereits die Besetzungszahlen auf dem Adeteilchen benötigt. Im Rahmen des Greensformalismus können diese über die Residuen der Pole der Greensfunktionen berechnet werden. Natürlich ist es auch möglich, bei jedem Iterationsschritt die Koeffizienten a_{jAS} durch Lösen der Gleichung (20)

gegebenen homogenen Gleichungssystem zu bestimmen. Die bisher gegebene Formulierung des Problems hat aber noch eine weitere, sehr unangenehme Eigenschaft. Gleichung (20) stellt nämlich auch bei einem gegebenen Iterationsschritt kein gewöhnliches Eigenwertproblem dar, da die Chemisorptionsmatrix energieabhängig ist. Das bedeutet, daß die zu diagonalisierende Matrix erst nach Kenntnis ihrer Eigenwerte aufgestellt werden kann. Die Konsequenz ist, daß die üblichen Verfahren zur Lösung des Eigenwertproblems nicht verwendbar sind, oder nur dann, wenn auf jeder Stufe der Iteration bezüglich der Besetzungszahlen eine weitere Iterationsprozedur bezüglich der Eigenwerte eingeschaltet wird. Aus numerischen Gründen ist es deshalb empfehlenswert, sich nach einer anderen Lösungsmethode umzusehen.

c) Isolierung des "Oberflächenmoleküls" durch Basistransformation

In diesem Abschnitt soll der Hamiltonoperator (14) genauer untersucht werden mit dem Ziel, ihn in eine Gestalt zu transformieren, in der er einer Lösung leichter zugänglich ist. Zunächst sei der einfache Fall gewählt, daß nur ein Adorbital zu berücksichtigen ist sowie ein durch eine δ -Funktion approximierbares Band der Metallelektronen:

$$H = E_A^0(\tilde{n}_{A\uparrow} + \tilde{n}_{A\downarrow}) + U\tilde{n}_{A\uparrow}\tilde{n}_{A\downarrow} + \varepsilon_d \sum_k \tilde{n}_k + S(a_A^\dagger \sum_k S_{Ak} a_k + \sum_k S_{Ak} a_k^\dagger a_A) \quad (23)$$

Die in dieser Darstellung des Hamiltonoperators verwendeten Metallwellenfunktionen $|k\rangle$, die das ungestörte Metall beschreiben, sollen nun transformiert werden zu einer anderen Menge von Metallwellenfunktionen, die ebenfalls zueinander orthonormal sind, die aber die Eigenschaft haben, daß das Adorbital nur noch mit einer einzigen dieser Metallfunktionen einen endlichen Überlapp aufweist und zu allen anderen orthogonal ist.

Die folgenden Funktionen repräsentieren eine derartige Klasse von Metallwellenfunktionen:

$$|K1\rangle = \frac{1}{S_A} \sum_k S_{Ak} |k\rangle \quad (24)$$

$$|Kj\rangle = \left[\sum_{i=1}^{j-1} S_{Ai}^2 + \frac{1}{S_{Aj}^2} \left(\sum_{i=1}^{j-1} S_{Ai}^2 \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \cdot \left[\sum_{i=1}^{j-1} S_{Ai} |i\rangle - \frac{1}{S_{Aj}} \sum_{i=1}^{j-1} S_{Ai}^2 |j\rangle \right] \quad (25)$$

wobei die Abkürzung benutzt wurde:

$$\tilde{S}_A = \sqrt{\sum_k S_{Ak}^2} \quad (26)$$

Zum Beweis zeigt man leicht, daß:

$$\langle A | K1 \rangle = \tilde{S}_A$$

$$\langle A | K_j \rangle = 0, \text{ für } j \neq 1 \quad (27)$$

$$\langle K1 | K_m \rangle = \delta_{1m}$$

In der so neu konstruierten Basis nimmt der Hamiltonoperator (23) folgende Gestalt an:

$$H = E_A^0 (\tilde{n}_{A\uparrow} + \tilde{n}_{A\downarrow}) + U \tilde{n}_{A\uparrow} \tilde{n}_{A\downarrow} + \varepsilon_d \sum_{i=1}^N \tilde{n}_{Ki} + \tilde{S}_A (a_A^+ a_{K1} + a_{K1}^+ a_A) \quad (28)$$

Es wurde also eine Reduktion auf ein Zweiniveau-System erreicht. Ein Elektronenübergang findet nur zwischen den beiden Orbitalen $|A\rangle$ und $|K1\rangle$ statt. Die Orbitale $|K2\rangle \dots |KN\rangle$ sind an der Chemisorptionsbindung nicht beteiligt.

Für den Fall, daß zwei Adorbitale $|A\rangle$ und $|B\rangle$ an der Bindung beteiligt sind, geht man folgendermaßen vor. Die Transformation (24,25) bezüglich $|A\rangle$ liefert $\{|K_j\rangle, j=1,N\}$. Die Menge der Wellenfunktionen $\{|K_j\rangle, j=2,N\}$ wird jetzt bezüglich $|B\rangle$ transformiert, was $\{|\hat{K}_j\rangle, j=2,N\}$ liefert mit den Eigenschaften:

$$\langle B | \hat{K}2 \rangle = \tilde{S}_B$$

$$\langle B | \hat{K}_j \rangle = 0$$

$$\langle \hat{K}1 | \hat{K}_m \rangle = \delta_{1m}$$

$$\langle B | K1 \rangle = \frac{1}{\tilde{S}_A} \sum_{k=1}^N S_{Ak} S_{Bk} \quad (29)$$

$$\langle A | \hat{K}2 \rangle = 0$$

$$\langle K1 | \hat{K}_j \rangle = 0$$

wobei

$$\tilde{S}_B = \sqrt{\sum_{j=1}^N |\langle B | K_j \rangle|^2} \quad (30)$$

In diesem Fall gelingt also nur eine Reduktion auf ein Vier-niveau-System. Man beachte, daß es keine Transformation zu einer Menge von orthonormalen Metallwellenfunktionen gibt, derart, daß $|A\rangle$ und $|B\rangle$ beide an dieselbe Wellenfunktion $|KC\rangle$ koppeln und zu allen anderen orthogonal sind. Denn wenn es ein solches $|KC\rangle$ gäbe, so müßte es aus $|K1\rangle$ und $|\hat{K}2\rangle$ linear kombinierbar sein:

$$|KC\rangle = \frac{1}{\sqrt{1+\gamma^2}} (|K1\rangle + \gamma |\hat{K}2\rangle) \quad (31)$$

Das orthogonale Komplement zu $|KC\rangle$ ist

$$|KE\rangle = \frac{1}{\sqrt{1+\gamma^2}} (\gamma |K1\rangle - |\hat{K}2\rangle) \quad (32)$$

Dann

$$\begin{aligned} \langle A | KE \rangle &= \frac{\gamma}{\sqrt{1+\gamma^2}} \tilde{S}_A \neq 0 \quad \text{für } \gamma \neq 0 \\ \langle B | KE \rangle &= \frac{\gamma}{\sqrt{1+\gamma^2}} \langle B | K1 \rangle - \frac{1}{\sqrt{1+\gamma^2}} \tilde{S}_B \neq 0 \quad \text{für } \gamma = 0 \end{aligned} \quad (33)$$

Die gewünschte Transformation ist also nur möglich, falls $\tilde{S}_B = 0$, d.h., $S_{Ak} = S_{Bk}$ für alle k .

Wenn nun ein allgemeines Chemisorptionsproblem vorliegt, so wie es durch den Hamiltonoperator (14) gegeben ist, so können wir nach dem beschriebenen Verfahren sukzessive aus jedem der durch eine δ -Funktion beschriebenen Ränder eine kleine Anzahl von Metallwellenfunktionen "herauslösen". Gleichung (14) nimmt dann die folgende Form an:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{s=1}^1 \left\{ \sum_{i=1}^M E_{Ais}^0 \tilde{n}_{Ais} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M U_{ij} \tilde{n}_{Ais} \tilde{n}_{Ajs} + \right. \\
 & \left. + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^M (U_{ij} - J_{ij}) \tilde{n}_{Ais} \tilde{n}_{Ajs} \right\} + \sum_{i=1}^K E_{kis} \sum_{j=1}^{K-i} \tilde{n}_{Kij s} \\
 & + \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^K \beta_{ij} (\tilde{S}_{ij} a_{Ai}^+ a_{Kj} + \tilde{S}_{ji} a_{Kj}^+ a_{Ai}) \} \quad (34)
 \end{aligned}$$

Dieser Hamiltonoperator beschreibt also M Adorbitale, die mit K Einteilchenmetallwellenfunktionen wechselwirken. Zusätzlich enthält er (N-K) entkoppelte Metallwellenfunktionen, die beim Bilden der Chemisorptionsbindung ihre Energie nicht verändern und auch nicht miteinander oder mit den Adorbitalen mischen. Das herausgelöste (M+K)-Niveau-System soll hier als "Oberflächenmolekül" bezeichnet werden. Die so gegebene "Ableitung des Begriffs Oberflächenmolekül" liefert aber natürlich keinerlei Rechtfertigung für die Annahme, daß die Chemisorptionsbindung etwa nur wenige Metallatome betrafte. Man beachte, daß sich die Energiedarstellung eines lokalisierten Metallatomorbitals (z.B. eines d-Orbitals) im allgemeinen über mehrere δ -Funktionen verteilen wird. Die Funktionen $|Kj\rangle$ sind Linearkombinationen von unendlich vielen Metallatomorbitalen, analog der Darstellung einer Blochfunktion durch Wannierfunktionen.

Wie schon auf Seite 15 erwähnt wurde, enthält die Form (34) des Hamiltonoperators noch nicht die Hartree-Fock Näherung. Das bedeutet, daß es zur Berechnung der Korrelationseffekte ebenfalls genügt, nur das Oberflächenmolekül zu untersuchen.

Es ist hervorzuheben, daß der Begriff des Oberflächenmoleküls wie er hier benutzt wird eine etwas allgemeinere Bedeutung hat als bei Newns⁹⁾ und Grimley⁸⁾. Diese beiden Autoren hatten den Begriff des Oberflächenmoleküls reserviert für den Fall, daß eine starke Kopplung des Adteilchens an das Metall vorliegt mit von dem Band abgespaltenen Zuständen, d.h., für den Fall, daß das Hoppingmatrixelement V groß ist im Vergleich zur Bandbreite. Im nächsten Abschnitt wird aber gezeigt werden, daß auch der Fall der schwachen Kopplung an ein breites Band gut dadurch beschrieben werden kann, daß das kontinuierliche Band in eine kleine Anzahl (5...20) hochentarteter Metallzustände aufgespalten wird. Auch für diesen Fall kann man aber nach den oben angegebenen Regeln ein Oberflächenmolekül konstruieren.

In Hartree-Fock Näherung erhalten wir ein Pseudoeinteilchenproblem; die mathematische Aufgabe besteht dann im wesentlichen in der Diagonalisierung einer $(M+K) \times (M+K)$ -Matrix.

Ein wesentlicher Aspekt des hier formulierten Problems besteht darin, daß die Anzahl der Elektronen im Oberflächenmolekül nicht von vornherein vorgegeben ist. Es wird vielmehr die Existenz eines Fermi-niveaus angenommen. Bei der Hartree-Fock Näherung wird deshalb so vorgegangen, daß genau alle die Eigenfunktionen des Oberflächenmoleküls mit Elektronen besetzt werden, deren Energie unterhalb des Fermi-niveaus liegt.

Zur Berechnung der Korrelationseffekte kann man z.B. die

Methode der Konfigurationswechselwirkung anwenden. Das bedeutet, daß man als Gesamtwellenfunktion eine Linearkombination aller möglichen n -Teilchen-Slaterdeterminanten ansetzt, wobei n die Anzahl der Elektronen im Oberflächenmolekül ist. Da n nicht vorgegeben ist, muß man im Prinzip so vorgehen, daß man n variiert von 0 bis $2(M+K)$. Der Grundzustand ist dann durch dasjenige n gegeben, das die Gesamtenergie des Systems Oberflächenmolekül + Restmetall minimiert. Andere Werte von n entsprechen angeregten Zuständen.

d) Simulation einer endlichen Breite der Energiebänder des Metalls

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, inwieweit die Existenz eines Elektronenbandes durch eine Anzahl von δ -Funktionen simuliert werden kann. Dazu betrachten wir das in Abb.3 dargestellte, einfache Beispiel der Kopplung eines Adorbitals $|A\rangle$ an ein Band mit konstanter "effektiver Zustandsdichte". (Der Begriff der "effektiven Zustandsdichte" wird in Teil III ausführlich diskutiert werden.)

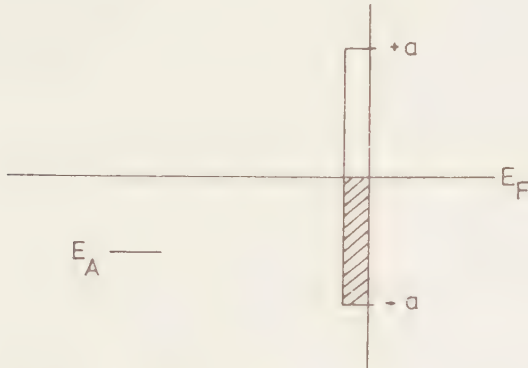


Abb.3

E_A sei die selbstkonsistent berechnete energetische Lage des Adorbitals. Das Band liege symmetrisch zum Fermi-Niveau. In diesem Fall entarten die Chemisorptionsmatrix und die Greensmatrix zur Chemisorptionsfunktion und zur Greensfunktion:

$$q_A = q_A = \sum_k \frac{|\varepsilon S_{Ak} - V_{Ak}|^2}{\varepsilon - \varepsilon_k} \quad (35)$$

$$(\varepsilon - E_A - q_A(\varepsilon)) \tilde{G}_A(\varepsilon) = 1 \quad (36)$$

Der Spinindex wird in diesem Abschnitt nicht mitgeschrieben, da die Elektron-Elektron Abstoßung nicht betrachtet wird.

Wir machen die Wolfsberg-Helmholz Näherung¹⁹⁾

$$V_{Ak} = \frac{E_A + \epsilon_k}{2} S_{Ak} \quad (37)$$

und erhalten damit

$$q_A = \sum_k B(\epsilon_k, \epsilon) \frac{|S_{Ak}|^2}{\epsilon - \epsilon_k} \quad (38)$$

wobei $B(\epsilon_k, \epsilon) = \frac{1}{4} (2\epsilon - \epsilon_k - E_A)^2$ ist.

Wenn wir nun die Summe durch ein Integral ersetzen wollen, erhalten wir als Integrand eine Funktion, deren Singularitäten dicht im Intervall $[-a, +a]$ liegen. Um die Integration dennoch durchführen zu können, setzen wir die Chemisorptionsfunktion ins Komplexe fort und lassen den Imaginärteil gegen Null gehen:

$$\begin{aligned} q_A &= \lim_{\delta \rightarrow 0} \sum_k B(\epsilon_k, \epsilon) \frac{|S_{Ak}|^2}{\epsilon - \epsilon_k + i\delta} \\ &= \sum_k B(\epsilon_k, \epsilon) |S_{Ak}|^2 \left[-i\pi \delta(\epsilon - \epsilon_k) + \mathcal{P}\left(\frac{1}{\epsilon - \epsilon_k}\right) \right] \\ &= \sum_k B(\epsilon_k, \epsilon) |S_{Ak}|^2 \mathcal{P}\left(\frac{1}{\epsilon - \epsilon_k}\right) - i\pi \sum_k B(\epsilon_k, \epsilon) |S_{Ak}|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_k) \end{aligned} \quad (39)$$

$\mathcal{P}$ bezeichnet hierbei den Cauchyschen Hauptwert.

Wir führen die Abkürzungen ein:

$$q_A(\epsilon) = \alpha(\epsilon) - i\Gamma(\epsilon) \quad (40)$$

Für $\alpha(\varepsilon)$ ist in der Literatur der Name Niveauverschiebungsfunktion gebräuchlich, da diese Funktion nach Gleichung (36) die Lage der Eielektronenenergien bestimmt, die durch die Pole der Greensfunktion gegeben sind. Für $\Gamma(\varepsilon) \neq 0$ werden die Pole mit einem Imaginärteil versehen. Wenn der Imaginärteil klein ist, macht sich der Pol noch als ausgeprägte Resonanz in der Spektraldichte des Adorbitals bemerkbar. Da die Breite dieser Resonanz proportional zu $\Gamma(\varepsilon)$ ist^{8,9)}, wird diese Funktion als Niveaubreitendefinition bezeichnet. Aus Gleichung (39) erhält man:

$$\Gamma(\varepsilon) = \frac{\pi}{4}(\varepsilon - E_A)^2 n_A(\varepsilon) \quad (41)$$

wobei die "effektive Zustandsdichte" definiert ist durch

$$n_A(\varepsilon) = \sum_k |S_{Ak}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \quad (42)$$

Um $\alpha(\varepsilon)$ zu berechnen, müssen wir den Übergang von der Summe zum Integral durchführen, der gegeben ist durch

$$\sum_k \dots = \int_{-\infty}^{+\infty} N(\varepsilon) d\varepsilon \dots \quad (43)$$

$N(\varepsilon)$ ist die Dichte der k-Punkte auf der Energieskala, d.h., die Zustandsdichte des betrachteten Energiebandes.

$$N(\varepsilon) = \sum_k \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \quad (44)$$

Wir erhalten also:

$$\begin{aligned} \alpha(\varepsilon) &= \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} B(\varepsilon', \varepsilon) |S_A(\varepsilon')|^2 N(\varepsilon') \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon'} d\varepsilon' \\ &= \frac{1}{4} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} n_A(\varepsilon') \frac{(2\varepsilon - E_A - \varepsilon')^2}{\varepsilon - \varepsilon'} d\varepsilon' \end{aligned} \quad (45)$$

Die Gleichungen (41) und (45) geben die allgemeine Form der Chemisorptionsfunktion, wenn man für die Hoppingmatrixelemente die Wolfsberg-Helmholz Näherung in der Form (37) anwendet.

Die so konstruierte Chemisorptionsfunktion umfaßt bereits die Überlappeneffekte. Im Gegensatz zu der von Grimley gezogenen Schlußfolgerung¹⁷⁾, ergeben sich charakteristische Unterschiede zum orthogonalen Andersonmodell. So ist z.B. die Niveau-breitefunktion $\Gamma(\varepsilon)$ stets Null bei $\varepsilon = E_A$ und klein in der Umgebung dieses Punktes. Das bedeutet, daß bei schwacher Kopplung das Adorbital-Niveau wesentlich schärfer bleibt als vom orthogonalen Modell vorhergesagt.

Um ein einfaches Beispiel zu betrachten, wollen wir die effektive Zustandsdichte im Energieintervall $[-a, +a]$ als konstant ansetzen:

$$n_A(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{\tilde{S}_A^2}{2a} & \text{für } |\varepsilon| \leq a \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (46)$$

Dann ergibt sich:

$$\Gamma(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{\pi}{8a} (\varepsilon - E_A)^2 \tilde{S}_A^2 & \text{für } |\varepsilon| \leq a \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (47)$$

$$\alpha(\varepsilon) = \frac{1}{4} \frac{\tilde{S}_A^2}{2a} \mathcal{P} \int_{-a}^{+a} \frac{(2\varepsilon - E_A - \varepsilon')^2}{\varepsilon - \varepsilon'} d\varepsilon'$$

Die Durchführung der Integration liefert:

$$\alpha(\varepsilon) = \frac{\tilde{S}_A^2}{4} \left[3\varepsilon - 2E_A - \frac{(\varepsilon - E_A)^2}{2a} \ln \left| \frac{a - \varepsilon}{a + \varepsilon} \right| \right] \quad (48)$$

Für Energien, die weit vom Band entfernt liegen, gilt:

$$\lim_{|\varepsilon| \rightarrow \infty} \ln \left| \frac{a - \varepsilon}{a + \varepsilon} \right| = - \frac{2a}{\varepsilon}$$

und

$$\lim_{|\varepsilon| \rightarrow \infty} \alpha(\varepsilon) = \tilde{S}_A^2 \left[\varepsilon - E_A + \frac{E_A^2}{4\varepsilon} \right] \quad (49)$$

Dies ist genau die Form für die Niveauverschiebungsfunktion, wie man sie für ein **zweiatomiges** Molekül erhält, d.h., wenn man für die effektive Zustandsdichte ansetzt

$$n_A(\varepsilon) = \tilde{S}_A^2 \delta(\varepsilon) \quad (50)$$

Für den Fall eines starken Überlapps erhält man weit vom Band abgespaltene Einelektronenenergien und die Eigenschaften der Chemisorptionsbindung entsprechen immer mehr der Situation für die chemische Bindung in einem **zweiatomigen** Molekül.

In Abb.4 sind $\alpha(\varepsilon)$ und $\Gamma(\varepsilon)$ für $\tilde{S}_A = 0,5$ dargestellt. Die Einelektronenenergien ergeben sich als Schnittpunkte von $(\varepsilon - E_A)$ mit $\alpha(\varepsilon)$. Man erkennt, daß noch keine Zustände vom Band abgespalten sind. Es gibt ein Resonanzniveau (virtuelles Niveau) im Band, das jedoch sehr scharf ist (d.h., eine lange Lebensdauer hat), da der zugehörige Funktionswert $\Gamma(\varepsilon)$ klein ist. $\Gamma(\varepsilon)$ bestimmt die "effektive Spektraldichte" des Adorbitals^{8,9)}:

$$\tilde{\rho}_A(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\varepsilon)}{[\varepsilon - E_A - \alpha(\varepsilon)]^2 + \Gamma^2(\varepsilon)} \quad (51)$$

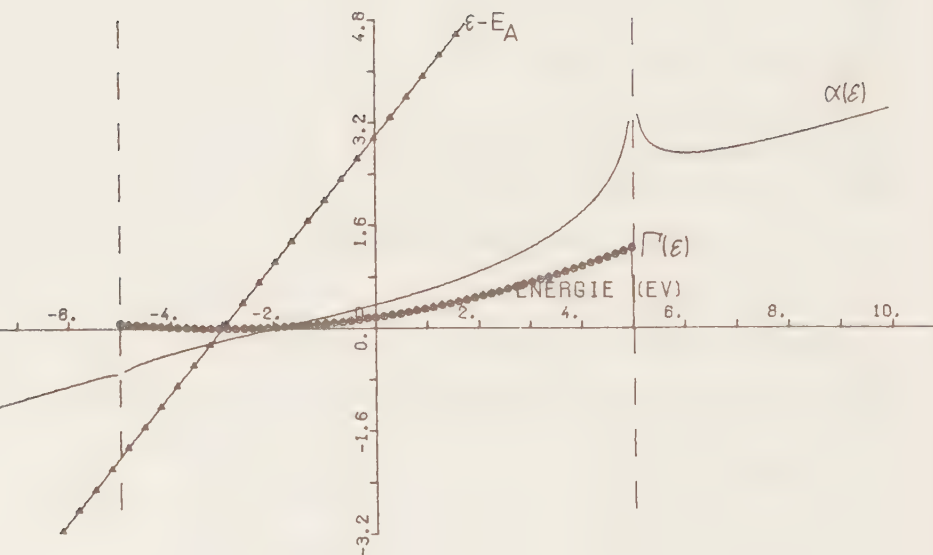


Abb.4: Darstellung der Komponenten der Chemisorptionsfunktion

Diese Größe ist in Abb.5 aufgetragen.

Es muß noch die Chemisorptionsenergie für das angegebene Modellsystem ausgerechnet werden. Für das orthogonale Andersonmodell existieren verschiedene Ableitungen der betreffenden Formel^{9,20}). Die von Newns⁹) angewandte Argumentation läßt sich auf das nichtorthogonale Andersonmodell übertragen. Die entscheidende Beobachtung ist, daß das Matrixelement $\tilde{G}_{AA}(\varepsilon)$ Pole hat bei den Energieeigenwerten des Adsorptionskomplexes und Nullstellen bei den Energieeigenwerten des ungestörten Energiebandes des Metalls. Da gilt:

$$\frac{d}{d\varepsilon} \ln\left(\frac{1}{\tilde{G}_{AA}(\varepsilon)}\right) = \frac{d}{d\varepsilon} \tilde{G}_{AA}(\varepsilon) \cdot \frac{1}{\tilde{G}_{AA}(\varepsilon)} \quad (52)$$

folgt mit Hilfe eines Satzes der Funktionentheorie²¹):

$$\frac{1}{2\pi i} \oint_C \varepsilon \frac{d}{d\varepsilon} \ln\left(\frac{1}{\tilde{G}_{AA}(\varepsilon)}\right) d\varepsilon = \sum_{\text{bes.m}} \varepsilon_m - \sum_{\text{bes.k}} \varepsilon_k \quad (53)$$

wobei die Kurve C in der komplexen Ebene so gewählt wird, daß nur besetzte Energieniveaus eingeschlossen sind. Die Berechnung dieses Integrals (durchgeführt bei Newns⁹)) liefert folgende Beziehung für die Adsorptionsenergie:

$$E_{ad} = \varepsilon_m + \frac{1}{\pi} \int_{-\alpha}^0 \arctg\left(\frac{\Gamma(\varepsilon)}{\varepsilon - E_A - \alpha(\varepsilon)}\right) d\varepsilon - E_A \quad (54)$$

wobei $0 < \arctg(x) < \pi$, wenn ein abgespaltener Zustand ε_m unterhalb des Bandes existiert. Falls nur ein virtueller Zustand innerhalb des Bandes vorliegt, wählt man $\varepsilon_m = 0$ und $-\pi < \arctg(x) < 0$.

Tabelle 1 zeigt die wichtigsten Ergebnisse für das soeben ausführlich beschriebene "kontinuierliche Modell" im Vergleich zu einem "diskontinuierlichen Modell", das wie folgt konstruiert wurde:

15 entartete Energiebänder werden äquidistant und mit gleichem Gewicht über das Intervall $[-a, +a]$ verteilt, d.h., die effektive Zustandsdichte lautet:

$$n_A^D(\varepsilon) = \frac{\tilde{v}_A^2}{30a} \sum_{i=0}^{14} \delta(\varepsilon - i \frac{a}{14}) \quad (55)$$

Dieses diskontinuierliche Modell wurde rein numerisch gelöst, d.h., durch Diagonalisierung der das Oberflächenmolekül beschreibenden (16x16)-Matrix auf dem Computer.

Tabelle 1 zeigt, daß die Simulation durch ein diskontinuierliches Modell hervorragend funktioniert. Erstaunlich ist, daß bei relativ großen Überlappwerten nur eine relativ kleine Adsorptionsenergie erreicht wird. Der physikalische Grund wird in IIe geklärt und dort auf das Fehlen der Elektron-Elektron Abstoßung zurückgeführt.

Als Alternativbeispiel wurde noch das analoge orthogonale Modell durchgerechnet. Niveaubreite- und Niveaushiftungsfunktion sind für den kontinuierlichen Fall gegeben durch:

$$\Gamma(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{\pi \tilde{v}_A^2}{2a} & \text{für } |\varepsilon| \leq a \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (56)$$

$$\alpha(\varepsilon) = \frac{\tilde{v}_A^2}{2a} \ln \left| \frac{a+\varepsilon}{a-\varepsilon} \right| \quad (57)$$

Tabelle 1

Ergebnisse für Modellsystem mit Überlapp ($E_A = -3,0\text{eV}$, $a = 5,0\text{eV}$)

S_A	Lage der Resonanz (eV)	Adsorptions= energie (eV)	
0,1	-3,008	0,014	kont.
	-3,008	0,015	diskont.
0,2	-3,03	0,06	kont.
	-3,03	0,06	diskont.
0,3	-3,07	0,13	kont.
	-3,07	0,14	diskont.
0,4	-3,14	0,26	kont.
	-3,14	0,27	diskont.
0,5	-3,23	0,44	kont.
	-3,23	0,47	diskont.

Tabelle 2

Ergebnisse für orthogonales Modellsystem ($E_A = -3,0\text{eV}$, $a = 5,0\text{eV}$)

V_A (eV)	Lage der Resonanz (eV)	Lage des abgesp. besetzten Zust. (eV)	Adsorptions= energie (eV)	
1,36	-3,22	-	-0,38	kont.
	-3,22	-	-0,40	diskont.
2,72	-	-5,40	-1,54	kont.
	-	-5,56	-1,62	diskont.
4,08	-	-6,45	-3,44	kont.
	-	-6,55	-3,49	diskont.
5,44	-	-7,64	-5,68	kont.
	-	-7,71	-5,72	diskont.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt und ergeben ebenfalls gute Übereinstimmung mit dem aus 15 δ -Funktionen konstruierten diskontinuierlichen Modell.

Abb.5 zeigt die Spektraldichte des Adorbitals für das nicht-orthogonale und das orthogonale Andersonmodell. Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Abzissen. Für den nicht-orthogonalen Fall wurde die durch (51) gegebene "effektive Spektraldichte" $\mathcal{S}_A(\varepsilon)$ aufgetragen, die sich nur unwesentlich von der für Messgrößen relevanten Spektraldichte $S_A(\varepsilon)$ unterscheidet (vgl. hierzu II f). Die Resonanz besitzt eine Halbwertsbreite von nur 0,008eV. Das orthogonale Modell ergibt bei etwa gleicher Adsorptionsenergie eine Halbwertsbreite von 1,85eV. Abb.5b enthält ein Histogramm für die Spektraldichte, so wie es aus dem diskontinuierlichen Modell gewonnen werden kann. Man sieht, daß die exakte Kurve vernünftig approximiert wird.

Wichtig ist nun noch die Variation der berechneten physikalischen Größen mit der Anzahl der zur Simulierung benutzten δ -Funktionen, also die Frage, wieviel δ -Funktionen man benötigt, um ausreichend gute Übereinstimmung mit dem Modell des kontinuierlichen Bandes zu erhalten. Dies wurde an einem Beispiel getestet, bei welchem die Elektron-Elektron Abstoßung im Adorbital berücksichtigt wurde. Das Band hat hierbei dieselbe Gestalt und Lage relativ zum Fermi-niveau wie in den vorhergehenden Beispielen. E_A liegt jedoch 8,6eV unterhalb E_F , die Coulombabstoßung U beträgt 12,9eV und der totale Überlapp $\left[\int_{-a}^{+a} n_A(\varepsilon) d\varepsilon \right]^2$ wurde mit 0,6 angesetzt. Die Ad=

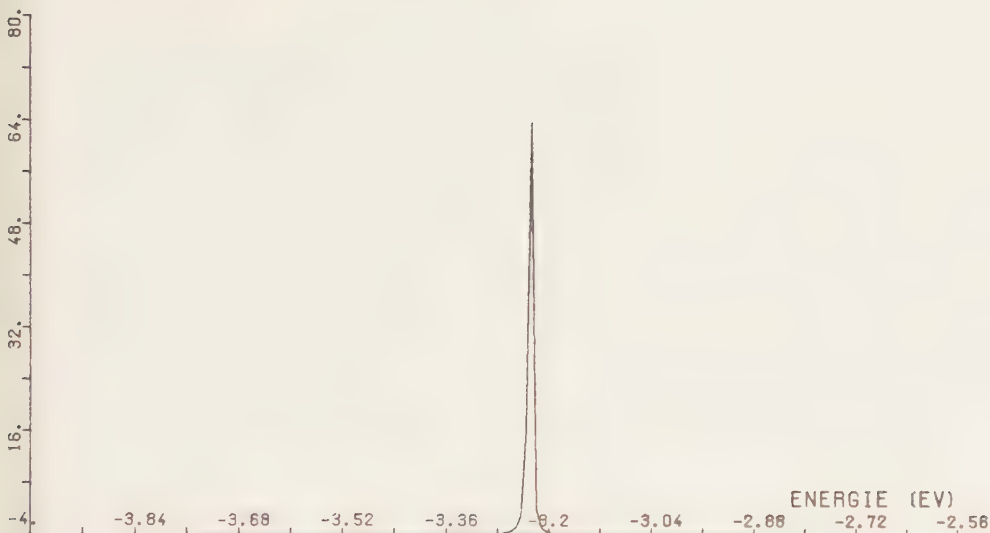


Abb.5a: Effektive Spektraldichte für nichtorthogonales Modell

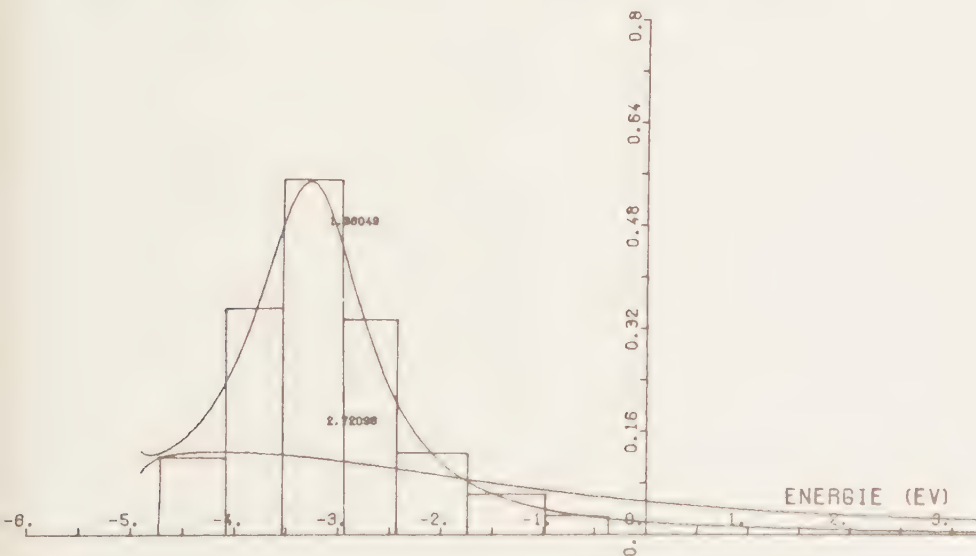


Abb.5b: Spektraldichte für orthogonales Modell

sorptionsenergie, die energetische Lage des tiefsten besetzten Chemisorptionsniveau und die "effektive Überschußladung", d.h. die Größe $\langle \Delta \tilde{n}_A \rangle = \int_{-\infty}^{E_F} \mathfrak{P}_A(\varepsilon) d\varepsilon - 1$ sind in Abb.6 gegen die Anzahl der δ -Funktionen aufgetragen. Mit wachsender Zahl verwendeter δ -Funktionen findet man dabei für die Adsorptionsenergie eine Variation von insgesamt 19,5%, für den Chemisorptionszustand von 5,8% und für die effektive Überschußladung von 0,7%. Man erkennt, daß bereits sieben entartete Bänder im vorliegenden Fall zur Simulierung vollkommen ausreichen.

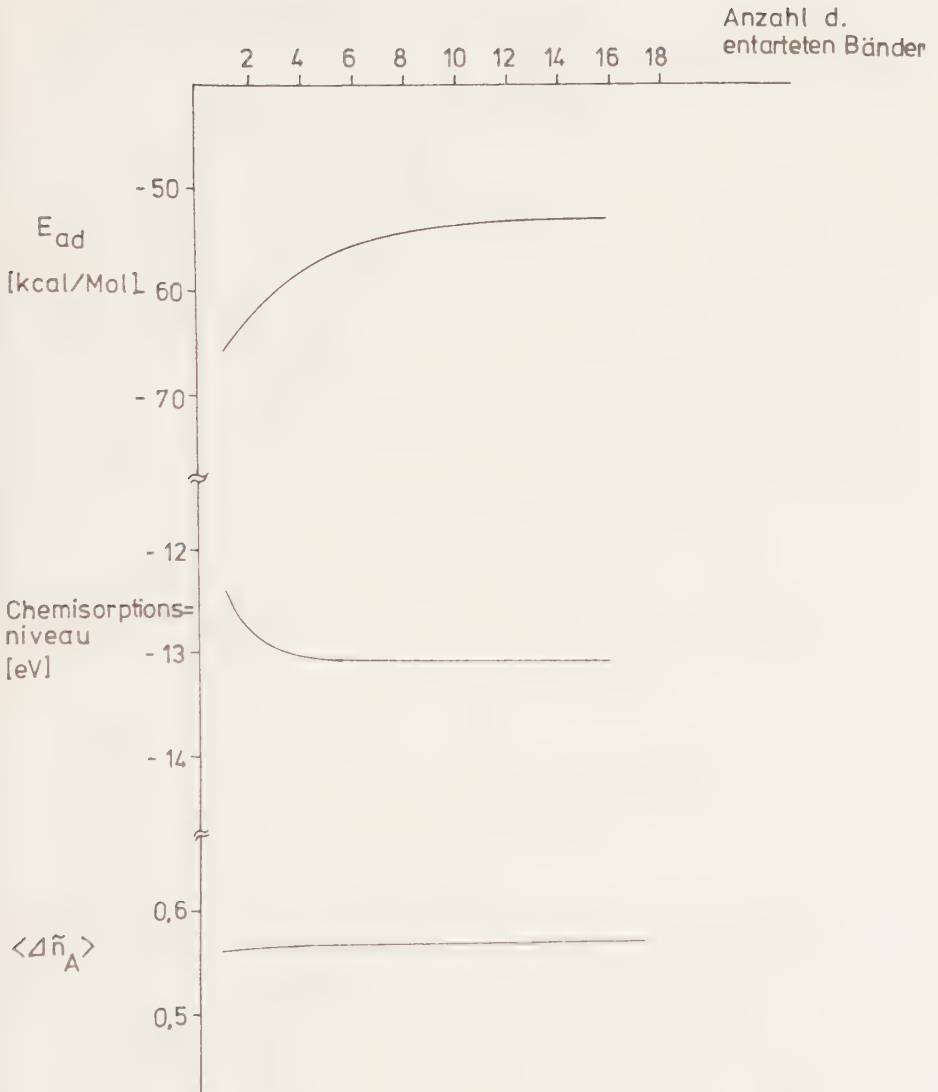


Abb.6: Variation einiger physikalischer Größen mit der Anzahl der zur Simulation benutzten δ -Funktionen

e) Vergleich des vorliegenden Modells (mit Überlapp) mit dem orthogonalen Andersonmodell

Das Ziel dieses Abschnittes ist es, darzulegen, welche Auswirkungen der Überlapp auf den Einfluß der verschiedenen Terme im Hamiltonoperator hat. Zu diesem Zweck ist es am einfachsten, die vorgegebene natürliche, nichtorthogonale Basis auf eine orthogonale Basis zu transformieren. Dazu eignet sich vorteilhaft die symmetrische Orthogonalisierung von Löwdin²²⁾, die die Eigenschaft hat, daß der hiermit konstruierte Satz von orthogonalen Wellenfunktionen im Sinne der kleinsten quadratischen Abweichung am ähnlichsten ist zum ursprünglichen, nichtorthogonalen Satz²³⁾.

Sei r der Vektor, dessen Komponenten die nichtorthogonalen Wellenfunktionen sind. Dann erhält man nach Löwdin eine orthogonale Basis m durch

$$m = r S^{-1/2} \quad , \quad (58)$$

wobei S die Überlappmatrix ist.

Jede Transformation der Basisfunktionen induziert natürlich auch eine Transformation der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, die leicht aus dem Transformationsverhalten der Einteilchenterme des Hamiltonoperators abgeleitet werden kann. Im folgenden wird Matrizennotation verwendet. c^+ und c bezeichnen Vektoren, die aus orthogonalen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren zusammengesetzt sind, entsprechend bezeichnen a^+ , a die nichtorthogonalen Operatoren. Die Einteilchenterme des Hamiltonoperators sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} \sum_{m,n} c_m^+ \langle m | H_0 | n \rangle c_n &= c^+ (m | H_0 | m) c \\ &= c^+ \mathbb{S}^{-\frac{1}{2}} (m | H_0 | m) \mathbb{S}^{-\frac{1}{2}} c \end{aligned} \quad (59)$$

Die nichtorthogonalen Operatoren müssen also gegeben sein durch:

$$\begin{aligned} a^+ &= c^+ \mathbb{S}^{-\frac{1}{2}} \\ a &= \mathbb{S}^{-\frac{1}{2}} c \end{aligned} \quad (60)$$

Wir führen die Abkürzung ein:

$$(a^+ a) = \begin{bmatrix} a_1^+ a_1 & a_1^+ a_2 & a_1^+ a_3 & \dots \\ a_2^+ a_1 & a_2^+ a_2 & a_2^+ a_3 & \dots \\ a_3^+ a_1 & a_3^+ a_2 & a_3^+ a_3 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (61)$$

Dann überzeugt man sich leicht, daß gilt:

$$(a^+ a) = \mathbb{S}^{-\frac{1}{2}} (c^+ c) \mathbb{S}^{-\frac{1}{2}} \quad (62)$$

$(c^+ c)$ kann geschrieben werden als Summe einer Diagonalmatrix m und einer Matrix h , deren Diagonale nur Nullen enthält.

$$(a^+ a) = \mathbb{S}^{-\frac{1}{2}} m \mathbb{S}^{-\frac{1}{2}} + \mathbb{S}^{-\frac{1}{2}} h \mathbb{S}^{-\frac{1}{2}} \quad (63)$$

$\mathbb{S}^{-\frac{1}{2}} m \mathbb{S}^{-\frac{1}{2}}$ ist natürlich keine Diagonalmatrix, enthält aber nur Besetzungszahloperatoren $n_i = c_i^+ c_i$. Entsprechend ist die Diagonale von $\mathbb{S}^{-\frac{1}{2}} h \mathbb{S}^{-\frac{1}{2}}$ von Null verschieden, diese Matrix enthält aber gerade keine Besetzungszahloperatoren und beschreibt somit allein den Elektronenübergang zwischen den orthogonalen Basisfunktionen.

Als Beispiel soll wieder der Fall eines einzigen Adorbitals und eines entarteten Energiebandes im Metall betrachtet werden. Bei dem nach IIc konstruierten Oberflächenmolekül handelt es sich dann um ein Zweiniveau-System mit den Wellenfunktionen $|A\rangle$ und $|M\rangle$. Man erhält:

$$\langle A|M\rangle = \tilde{S}_A$$

$$\tilde{S}^{-1/2} = \frac{1}{\sqrt{1-\tilde{S}_A^2}} \begin{bmatrix} r & -\frac{\tilde{S}_A}{2r} \\ -\frac{\tilde{S}_A}{2r} & r \end{bmatrix} \quad (64)$$

mit $r = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \sqrt{1-\tilde{S}_A^2}}$

Gleichung (63) hat dann die Gestalt:

$$\begin{bmatrix} a_{As}^+ a_{As} & a_{As}^+ a_{Ms} \\ a_{Ms}^+ a_{As} & a_{Ms}^+ a_{Ms} \end{bmatrix} = \frac{1}{1-\tilde{S}_A^2} \left\{ \begin{bmatrix} r^2 c_{As}^+ c_{As} + \frac{\tilde{S}_A}{4r^2} c_{Ms}^+ c_{Ms} & -\frac{\tilde{S}_A}{2} (c_{As}^+ c_{As} + c_{Ms}^+ c_{Ms}) \\ -\frac{\tilde{S}_A}{2} (c_{As}^+ c_{As} + c_{Ms}^+ c_{Ms}) & \frac{\tilde{S}_A^2}{4r^2} c_{As}^+ c_{As} + r^2 c_{Ms}^+ c_{Ms} \end{bmatrix} \right.$$

$$+ \left. \begin{bmatrix} \frac{\tilde{S}_A}{-2} (c_{Ms}^+ c_{As} + c_{As}^+ c_{Ms}) & \frac{\tilde{S}_A^2}{4r^2} c_{Ms}^+ c_{As} + r^2 c_{As}^+ c_{Ms} \\ \frac{\tilde{S}_A^2}{4r^2} c_{As}^+ c_{Ms} + r^2 c_{Ms}^+ c_{As} & -\frac{\tilde{S}_A}{2} (c_{Ms}^+ c_{As} + c_{As}^+ c_{Ms}) \end{bmatrix} \right\} \quad (65)$$

Ab dieser Formel wird der Spinindex $s = \uparrow, \downarrow$ wieder explizit mitgeschrieben. Der nichtorthogonale Besetzungszahloperator

$\tilde{n}_{As} = a_{As}^+ a_{As}$ hat also in der orthogonalen Basis die Darstellung:

$$\tilde{n}_{As} = \frac{1}{1-\tilde{S}_A^2} \left[r^2 n_{As} + \frac{\tilde{S}_A^2}{4r^2} n_{Ms} - \frac{\tilde{S}_A}{2} (c_{Ms}^+ c_{As} + c_{As}^+ c_{Ms}) \right] \quad (66)$$

In der Hartree-Fock Näherung nimmt der Elektron-Elektron Wechselwirkungsterm $U\langle\tilde{n}_{A\uparrow}\rangle\tilde{n}_{A\downarrow}$ die Form an:

$$U\langle\tilde{n}_{A\uparrow}\rangle\tilde{n}_{A\downarrow} = \frac{U r^2}{1-\tilde{S}_A^2} \langle\tilde{n}_{A\uparrow}\rangle n_{A\downarrow} + \frac{U \tilde{S}_A^2}{4 r^2 (1-\tilde{S}_A^2)} \langle\tilde{n}_{A\uparrow}\rangle n_{M\downarrow} - \frac{U \tilde{S}_A}{2(1-\tilde{S}_A^2)} \langle\tilde{n}_{A\uparrow}\rangle (c_{M\downarrow}^+ c_{A\downarrow} + c_{A\downarrow}^+ c_{M\downarrow}) \quad (67)$$

Am dritten Term auf der rechten Seite von Gleichung (67) ist zu erkennen, daß die Elektron-Elektron Abstoßung im Adorbital auf Grund des Überlapps einen Beitrag liefert zum Elektronenübergang zwischen Metall und Adteilchen. Ebenfalls liefern die Terme $E_{A\uparrow} n_A$ und $E_{M\uparrow} n_M$ einen Beitrag zur Kopplung. Der gesamte von den Diagonalmatrixelementen auf Grund des Überlapps induzierte Anteil hat interessanterweise eine Form von der Art der Wolfsberg-Helmholz Näherung mit einem effektiven Überlapp:

$$S_{\text{eff}} = \frac{\tilde{S}_A}{1-\tilde{S}_A^2} \quad (68)$$

$$(E_A^0 + U\langle\tilde{n}_{A\uparrow}\rangle)\tilde{n}_{A\downarrow} + E_M \tilde{n}_{M\downarrow} = \dots - (E_A^0 + U\langle\tilde{n}_{A\uparrow}\rangle + E_M) \frac{S_{\text{eff}}}{2} (c_{M\downarrow}^+ c_{A\downarrow} + c_{A\downarrow}^+ c_{M\downarrow})$$

Die übrigen Hoppingterme haben die Form:

$$\frac{\tilde{V}_A}{1-\tilde{S}_A^2} (c_{M\downarrow}^+ c_{A\downarrow} + c_{A\downarrow}^+ c_{M\downarrow}) \quad (69)$$

Wenn wir für $\tilde{V}_A$ die Wolfsberg-Helmholz Näherung machen, so kompensiert dieser Ausdruck gerade den Beitrag (68). Das bedeutet, daß der Fock-Operator in der orthogonalen Basis diagonal ist. Ein solcher Kompensationseffekt kann auch verantwortlich gemacht werden für die in III festgestellte geringe Breite der Chemisorptionspeaks in diesem Modell.

Der Hamiltonoperator in Hartree-Fock Näherung hat in der orthogonalen Basis demnach folgende Gestalt:

$$\begin{aligned}
 F^{\downarrow} = & \frac{r^2 E_A^0 + \frac{\tilde{S}_A^2}{4r^2} E_M}{1 - \tilde{S}_A^2} n_{A\downarrow} + \frac{r^2 E_M + \frac{\tilde{S}_A^2}{4r^2} E_A^0}{1 - \tilde{S}_A^2} n_{M\downarrow} \\
 & - \tilde{V}_A S_{\text{eff}} n_{A\downarrow} - \tilde{V}_A S_{\text{eff}} n_{M\downarrow} \quad (70) \\
 & + \frac{U r^2}{1 - \tilde{S}_A^2} \langle \tilde{n}_{A\uparrow} \rangle n_{A\downarrow} + \frac{U \tilde{S}_A^2}{4r^2 (1 - \tilde{S}_A^2)} \langle \tilde{n}_{A\uparrow} \rangle n_{M\downarrow}
 \end{aligned}$$

Die letzten beiden Summanden beschreiben die Elektron-Elektron Wechselwirkung. Im orthogonalen Andersonmodell ist der entsprechende Ausdruck im Fockoperator $U \langle n_{A\uparrow} \rangle n_{A\downarrow}$. Durch den Einfluß des Überlapps wird also sowohl der Wert von U als auch der Erwartungswert des Besetzungszahloperators renormalisiert. Außerdem wird auch eine Coulombabstoßung zwischen Adeteilchen und Metall induziert, wie aus dem letzten Term in (70) zu ersehen ist. Da $F^{\downarrow}$ bereits diagonal ist, können die Einelektronenenergien direkt abgelesen werden, die bekanntlich gemäß Koopmans' Theorem mit experimentellen Ionisierungsenergien verglichen werden können.

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{1\downarrow} &= \frac{1}{1 - \tilde{S}_A^2} \left(r^2 E_A^0 + \frac{\tilde{S}_A^2}{4r^2} E_M + U r^2 \langle \tilde{n}_{A\uparrow} \rangle \right) - \tilde{V}_A S_{\text{eff}} \\
 \varepsilon_{2\downarrow} &= \frac{1}{1 - \tilde{S}_A^2} \left(r^2 E_M + \frac{\tilde{S}_A^2}{4r^2} E_A^0 + U \frac{\tilde{S}_A^2}{4r^2} \langle \tilde{n}_{A\uparrow} \rangle \right) - \tilde{V}_A S_{\text{eff}} \quad (71)
 \end{aligned}$$

Um diese Ausdrücke besser interpretieren zu können, wollen wir sie nach Potenzen von $\tilde{S}_A$ entwickeln und nach Gliedern

in $\tilde{S}_A^2$ abbrechen. Es ergibt sich:

$$\varepsilon_{1\downarrow} = E_A^0 + U \langle \tilde{n}_{A\uparrow} \rangle + \Delta \varepsilon_{1\downarrow} \quad (72)$$

mit

$$\Delta \varepsilon_{1\downarrow} = \frac{\tilde{S}_A^2}{4} (E_A^0 + U \langle \tilde{n}_{A\uparrow} \rangle - E_M) \quad (73)$$

Wir setzen

$$\langle \tilde{n}_{A\uparrow} \rangle = 1 + \Delta n\uparrow ; \quad \Delta E_{1\downarrow} = U \Delta n\uparrow \quad (74)$$

und erhalten

$$\varepsilon_{1\downarrow} = E_A^0 + U + \Delta E_{1\downarrow} + \Delta \varepsilon_{1\downarrow} \quad (75)$$

Diese Formel ist in Abbildung 7 veranschaulicht.

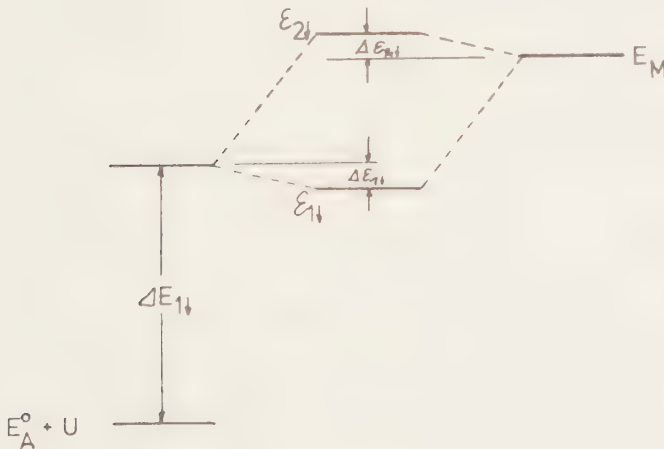


Abb. 7: Niveauschema des Oberflächenmoleküls

Um die Größenordnung von $\Delta E_{1\downarrow}$ und $\Delta \varepsilon_{1\downarrow}$ abschätzen zu können, müssen wir etwas über die Größe von $\langle \tilde{n}_{A\uparrow} \rangle$ wissen. Dieser Erwartungswert kann aus Formel (66) berechnet werden. Die Eigenfunktionen des Fockoperators F' sind bereits bekannt. Sie sind identisch mit den konstruierten orthogonalen Basisfunktionen. Das bedeutet, daß auch die Erwartungswerte der in Gleichung (66) auftretenden orthogonalen Operatoren bekannt sind. Auf Grund der Orthogonalitätsrelation für die Eigenfunktionen gilt:

$$\langle c_{Ms}^+ c_{As} \rangle = \langle c_{As}^+ c_{Ms} \rangle = 0 \quad \text{für } s = \uparrow, \downarrow \quad (76)$$

Für $\langle n_{A\uparrow} \rangle$ und $\langle n_{M\uparrow} \rangle$ sind nur die Werte 0 und 1 möglich. Man hat demnach vier Fälle zu unterscheiden:

$$\langle n_{A\uparrow} \rangle = 0, \langle n_{M\uparrow} \rangle = 0, \langle \tilde{n}_{A\uparrow} \rangle = 0 \quad (77a)$$

$$\langle n_{A\uparrow} \rangle = 1, \langle n_{M\uparrow} \rangle = 0, \langle \tilde{n}_{A\uparrow} \rangle = \frac{r^2}{1 - \hat{S}_A^2} \quad (77b)$$

$$\langle n_{A\uparrow} \rangle = 0, \langle n_{M\uparrow} \rangle = 1, \langle \tilde{n}_{A\uparrow} \rangle = \frac{\hat{S}_A^2}{4r^2(1 - \hat{S}_A^2)} \quad (77c)$$

$$\langle n_{A\uparrow} \rangle = 1, \langle n_{M\uparrow} \rangle = 1, \langle \tilde{n}_{A\uparrow} \rangle = \frac{1}{1 - \hat{S}_A^2} \quad (77d)$$

(77a) entspricht dem Fall, daß beide Energieeigenwerte für $s = \uparrow$ oberhalb des Fermi-niveaus liegen und (77d) dem Fall, daß beide unterhalb liegen. Für (77b) und (77c) liegt gerade ein Energieeigenwert unterhalb des Fermi-niveaus und der andere oberhalb. Die effektiven Besetzungszahlen für die andere Spinorientierung erhält man nun, indem man aus Gleichung (71) die Energieeigenwerte ausrechnet und

aus ihrer Lage relativ zum Fermi-niveau die Werte $\langle n_{A\downarrow} \rangle$ und $\langle n_{M\downarrow} \rangle$ bestimmt. Die im Hamiltonoperator benutzten Werte von E_A^0 , E_M und U legen dann fest, welche der Fälle a, b, c, d einer selbstkonsistenten Lösung entsprechen.

Nach dieser Analyse ergeben sich also folgende qualitative Unterschiede zum orthogonalen Andersonmodell:

- i) Die Chemisorptionspeaks haben eine geringere Breite.

Dies wurde auf den Seiten 28ff und 41 bereits erläutert. Ein entsprechender Schluß ist schon von Mathukar²⁴⁾ aus einer Untersuchung des nichtorthogonalen Hubbardmodells gezogen worden. Es paßt zu dem Befund, daß die experimentell bestimmte Breite der Chemisorptionspeaks für H/W²⁵⁾ wesentlich geringer ist, als sie sich aus dem orthogonalen Andersonmodell berechnet²⁶⁾.

- ii) Die Ionisierungsenergien von adsorbierten Teilchen verringern sich gegenüber der Gasphase um einige Volt. Als Beispiel betrachten wir den Fall, daß sowohl der bindende als auch der antibindende Zustand für beide Spinorientierungen mit Elektronen besetzt ist. Bei einem realen Chemisorptionssystem kann diese Situation etwa dann entstehen, wenn ein energetisch tiefliegendes, doppelt besetztes Orbital an den unteren Teil des s-Bandes ankoppelt (z.B. 5f-Orbital bei CO-Chemisorption, 2s-Orbital bei Sauerstoffchemisorption, usw.). Die effektiven Besetzungszahlen berechnen sich nach Gl.(77d). Typische Werte von

$\bar{S}_A$ sind 0,3 ... 0,4 , was $\Delta n = 0,1 \dots 0,2$ ergibt. Da U in der Größenordnung von 10 ... 20eV liegt, resultieren so Energieverschiebungen $\Delta E = 1 \dots 4\text{eV}$. Aus (73) ersieht man, daß für energetisch tiefliegende Orbitale $\Delta \epsilon$ negatives Vorzeichen hat, aber auch betragsmäßig im allgemeinen einen Faktor 5 bis 10 kleiner ist als ΔE . Es resultiert also eine Verschiebung der Einelektronenenergien in Richtung zum Fermi-niveau, was experimentell auch allgemein beobachtet wird. Für das betrachtete Beispiel sagt das orthogonale Andersonmodell keinerlei Verschiebung voraus. Noch krasser wird der Unterschied, wenn Gl. (77b) für beide Spinorientierungen gilt. Das orthogonale Modell ergibt für diesen Fall eine Vergrößerung der Ionisierungsenergien, während bei Berücksichtigung des Überlapps eine Verringerung resultiert. Für das System O/Pd würden z.B. bei Vernachlässigung des Überlapps die berechneten Einelektronenenergien große Abweichungen von den gemessenen Ionisierungsenergien zeigen, während die in IVc) beschriebenen Rechnungen gute Übereinstimmung ergeben.

- iii) Der Ladungsübergang ist wesentlich reduziert. Da die symmetrische Orthogonalisierung die im Vergleich zur Ausgangsbasis ähnlichsten Wellenfunktionen liefert ²³⁾, können die Besetzungen dieser orthogonalen Orbitale zur Berechnung des Ladungsüberganges benutzt werden. Dies ist genau die Art der Besetzungsanalyse, wie sie bei semiempirischen Methoden wie EHT, CNDO, usw. durch=

geführt wird. Bei dem in diesem Abschnitt behandelten einfachen Beispiel ergibt sich dann für alle Fälle (77a...d) der Ladungsübergang Null.

Interessant ist in diesem Zusammenhang ein Problem, daß bei der Chemisorption von Sauerstoff auf Ni(100) diskutiert wurde. Das Einelektronenspektrum zeigt eine starke Verschiebung gegenüber der Gasphase, woraus auf einen großen Elektronenübergang geschlossen wurde²⁸⁾. Andererseits ist aber die Änderung der Austrittsarbeit sehr gering, was nur mit einer rekonstruierten Oberfläche vereinbar schien²⁸⁾. Aus der Analyse der LEED-Intensitäten nach der dynamischen Theorie²⁹⁾ gilt es aber heute als gesichert, daß keine Rekonstruktion auftritt und der Abstand des Sauerstoffatoms zur Metalloberfläche etwa 1 Å beträgt. Nach dem in dieser Arbeit vorgeschlagenen Modell wäre dies ohne weiteres verständlich.

- iv) Im Fall eines einfach besetzten Adorbitals existieren (bei hinreichend großem U) keine unmagnetischen Lösungen. Für das ursprüngliche orthogonale Andersonmodell, wie es von Newns direkt auf die Wasserstoffchemisorption angewendet wurde⁹⁾, ist die Existenz einer unmagnetischen Lösung, d.h., $\langle n_{A\uparrow} \rangle = \langle n_{A\downarrow} \rangle < 1$, stets gesichert. Gebrochene Besetzungszahlen sind aber bei dem in diesem Abschnitt behandelten Modell nicht möglich. Dies hat Konsequenzen, die in II f) diskutiert werden.

Die in i), iii) und iv) erwähnten Eigenschaften beruhen wesentlich auf der auf Seite 41 beschriebenen gegenseitigen Kompensation der Hoppingterme. Diese Kompensation ist exakt nur gegeben, wenn die durch Formel (37) ausgedrückte Wolfsberg-Helmholz Näherung gilt. In EHT-Rechnungen ist diese Näherung mit gutem Erfolg angewendet worden. Die Frage, wie groß der Fehler im Vergleich zu ab initio berechneten Werten von V_{Ak} ist, ist jedoch für Chemisorptions-systeme noch ungeklärt.

Wie gezeigt wurde, ist die Verringerung der Ionisierungs-energie darauf zurückzuführen, daß die Elektronen des Adteilchens eine durch den Überlapp induzierte zusätzliche Coulombabstoßung spüren. Bei der gewöhnlichen chemischen Bindung innerhalb kleiner Moleküle wird eine derartige Abstoßung immer überkompensiert von der anziehenden Wechselwirkung mit den Ionenrümpfen. Im Andersonmodell "sehen" die Elektronen des Adteilchens vom Metall aber nur ein konstantes Potential. Die anziehende Wechselwirkung mit den Ionenrümpfen fehlt demgemäß auch als Beitrag zur Chemisorptions-energie. Das mittlere Einteilchenpotential für die Elektronen des Adteilchens erfährt beim Eingehen der Chemisorptions-bindung einen abstoßenden Beitrag. Man darf daraus aber nicht den irrigen Schluß ziehen, daß deswegen die Gesamtenergie nicht absinken könnte. Um dies zu erläutern, soll die Gesamt-energie berechnet werden für den Fall, daß ein energetisch tiefliegendes, doppelt besetztes Adorbital an das Energieband

des Metalls koppelt. Die Gesamtenergie G ist gleich der Summe der Einelektronenenergien vermindert um die Elektron-Elektron Abstoßung. Aus Abb.7 liest man ab:

$$\begin{aligned} G &= 2E_A^0 + 2U + 24E + 24\mathcal{E} + 24\mathcal{E}_M - U(1 + 4n)^2 \\ &= 2E_A^0 + U + 24\mathcal{E} + 24\mathcal{E}_M - U(\Delta n)^2 \end{aligned} \quad (78)$$

Für die Chemisorptionsenergie erhält man:

$$G - (2E_A^0 + U) = 24\mathcal{E}_M + 24\mathcal{E} - U(\Delta n)^2 \quad (79)$$

Man erhält also das von der klassischen Elektrostatik her paradoxe Resultat, daß die Chemisorptionsenergie umso größer ist, je stärker die Elektron-Elektron Abstoßung ist.

f) Hinweise zur Interpretation von Photoemissionsspektren
mit Hilfe des beschriebenen Modells

Die Ultraviolett-Photoemissionsspektroskopie (UPS) ist in den letzten Jahren zu einer wichtigen experimentellen Methode bei der Erforschung der Eigenschaften adsorbierter Teilchen geworden. Bei der Interpretation der von Chemisorptionssystemen aufgenommenen Spektren sind in der Literatur Unklarheiten und Meinungsverschiedenheiten darüber aufgetreten, ob bei dem Vergleich der Ionisierungsenergien einer chemisorbierten und einer gasförmigen Spezies die durch Chemisorption induzierte Änderung der Austrittsarbeit einbezogen werden muß. Es soll deshalb hier betont werden, daß sich bei einem Modell, wie es in der vorliegenden Arbeit behandelt wird, das vom Metall herrührende konstante Potential nicht ändert, da sich alle Effekte durch die Änderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen auf dem Adteilchen ergeben. Das als Vakuumniveau bezeichnete konstante Potential kann also als Energienullpunkt benutzt werden. Relativ zum Fermi-niveau ergeben sich die berechneten Ionisierungsenergien dann einfach durch Subtraktion der Austrittsarbeit der reinen Fläche und sind auch so mit dem Experiment zu vergleichen.

Nach den theoretischen Ansätzen von Penn³⁰⁾ enthält die Energieverteilung des emittierten Elektronenstromes die Spektraldichte der Adorbitale. Im Falle eines vom Band abgespaltenen Chemisorptionszustandes erhält man³¹⁾:

$$\frac{dj}{d\varepsilon} = 2\pi \sum_f \delta(\varepsilon - \varepsilon_f) \mathcal{S}_A(\varepsilon - h\nu) |\langle f | \mathcal{U} | c \rangle|^2 \quad (80)$$

wobei die bisher nicht benutzten Symbole folgende Bedeutung haben:

- $|c\rangle$ Chemisorptionszustand
- $|f\rangle$ Endzustand für emittierte Elektronen
- ε_f Energie der Wellenfunktion $|f\rangle$
- $\mathcal{U}$ Potential, das für Photoemission verantwortlich ist
- $h\nu$ Photonenenergie
- j Strom der emittierten Elektronen

Es ist deshalb an dieser Stelle angebracht, die Unterschiede zwischen den drei folgenden physikalischen Größen deutlich zu machen:

- 1.) Spektraldichte des Adorbitals $|A\rangle$
- 2.) effektive Spektraldichte des Adorbitals $|A\rangle$
- 3.) effektive Zustandsdichte für das Adorbital $|A\rangle$

Die Spektraldichte des Adorbitals $|A\rangle$ ist definiert durch:

$$\mathcal{S}_A(\varepsilon) = \sum_m |\langle A | m \rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_m) \quad (81)$$

wobei $\{|m\rangle\}$ die Eigenfunktionen des Chemisorptionssystems sind. $\mathcal{S}_A(\varepsilon)$ kann über die wahre Greensfunktion berechnet werden

$$\mathcal{S}_A(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } G_{AA}(\varepsilon) \quad (82)$$

und ist nach der Penn'schen Theorie³⁰⁾ mit Hilfe der Photoemissionsspektroskopie experimentell beobachtbar.

Die effektive Spektraldichte ist definiert über:

$$\tilde{S}_A(\varepsilon) = \sum_{m,k} |(S_{Ak}^{-1})^+ \langle k|m \rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_m) + \sum_m |S_{AA}^{-1} \langle A|m \rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_m) \quad (83)$$

$\tilde{S}_A(\varepsilon)$ ist korreliert mit der durch Gleichung (21) definierten Pseudo-Greensfunktion:

$$\tilde{S}_A(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } \tilde{G}_{AA}(\varepsilon) \quad (84)$$

Die effektive Spektraldichte wird benötigt zur Berechnung der Ladungs- und Bindungsordnungsmatrix P , d.h., sie bestimmt die Erwartungswerte $\langle a_A^\dagger a_j \rangle$ mit $j=A,k$.

Es besteht natürlich ein Zusammenhang zwischen $S_A(\varepsilon)$ und $\tilde{S}_A(\varepsilon)$, der gefunden werden kann, indem man die Matrixelemente S_{Ak}^{-1} in (83) berechnet:

$$S_A(\varepsilon) = (1 - \tilde{S}_A^2) \tilde{S}_A(\varepsilon) - \frac{1}{1 - \tilde{S}_A^2} \sum_k |S_{Ak}|^2 \tilde{S}_k(\varepsilon) \quad (85)$$

Aus dieser Formel ist zu entnehmen, daß $S_A(\varepsilon)$ stets schmaler ist als $\tilde{S}_A(\varepsilon)$. Für kleine Werte von $\tilde{S}_A$ ist der Unterschied zwischen den beiden Größen jedoch gering, so daß $\tilde{S}_A(\varepsilon)$ dieselben qualitativen Eigenschaften besitzt wie $S_A(\varepsilon)$.

Abb.5a zeigt $\tilde{S}_A(\varepsilon)$ für ein einfaches Beispiel.

Die effektive Zustandsdichte für das Adorbital $|A\rangle$ schließlich wird gegeben durch:

$$n_A(\varepsilon) = \sum_k \langle A|k \rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \quad (86)$$

wobei $\{|k\rangle\}$ die Eigenfunktionen des ungestörten Metalls

sind. $n_A(\varepsilon)$ wird ausführlich diskutiert in Teil III.

Offensichtlich gelten die folgenden Summenregeln:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho_A(\varepsilon) d\varepsilon = 1 \quad (87)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\rho}_A(\varepsilon) d\varepsilon \gg 1 \quad (88)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} n_A(\varepsilon) d\varepsilon \leq 1 \quad (89)$$

Für die Summenregel (88) gilt das Gleichheitszeichen nur im Falle des orthogonalen Andersonmodells, wo sowieso $\rho_A(\varepsilon) = \tilde{\rho}_A(\varepsilon)$.

In (89) gilt das Gleichheitszeichen genau dann, wenn der Satz von Wellenfunktionen $\{|k\rangle\}$ bereits vollständig ist, d.h., wenn $|A\rangle$ aus $\{|k\rangle\}$ linear kombinierbar ist.

Die bisher angeführten Formeln beruhen auf der Hartree-Fock Näherung für das Vielteilchenproblem. Allgemein ist die für UPS-Spektren relevante Spektraldichte des Adorbitals gegeben durch:

$$\begin{aligned} \rho_A(\varepsilon) = & \sum_I |\langle \psi^{N-1} | c_A | \psi^N \rangle|^2 \delta(\varepsilon - E^N + E^{N-1}) \\ & + \sum_I |\langle \psi^{N+1} | c_A^+ | \psi^N \rangle|^2 \delta(\varepsilon - E^{N+1} + E^N) \quad (90) \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck kann unter Umständen erheblich von der durch Gl.(81) gegebenen Hartree-Fock Näherung abweichen. Hierauf wird im nächsten Abschnitt kurz eingegangen.

g) Bemerkungen zur Berücksichtigung von Korrelationseffekten

Für das orthogonale Andersonmodell sind Lösungen vorhanden, die über die Hartree-Fock Lösung hinausgehen, d.h., Korrelationseffekte einschließen^{14,20,32,33}). So ist z.B. gezeigt worden¹⁴), daß die magnetischen Eigenschaften im Rahmen der Hartree-Fock Lösung möglicherweise falsch vorhergesagt werden, was aber für Chemisorptionssysteme unwichtig ist. Interessant sind die daraus folgenden Konsequenzen für die Ionisierungsenergien. Brenig und Schönhammer³³) haben gezeigt, daß die mittels der Hartree-Fock Näherung mit Hilfe von Koopman's Theorem berechneten Ionisierungsenergien sogar qualitativ falsch sein können. Dieser Fall tritt für große Werte von U im Falle der starken Kopplung ein, wenn die Hartree-Fock Lösung von magnetisch nach unmagnetisch umspringt. Koopman's Theorem produziert in diesem Fall nur eine Ionisierungsenergie, während bei Berücksichtigung von Korrelationseffekten im Photoemissionsspektrum zwei Peaks zu erwarten sind. Die zitierten Rechnungen wurden durchgeführt für eine Parameterwahl, bei der die Hoppingmatrixelemente für beide Spinorientierungen gleich groß waren. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Wolfsberg-Helmholz Näherung ergibt aber für verschiedene Spinorientierungen verschiedene Werte von V . Dies ist physikalisch gesehen auch eine bessere Näherung, da ja ein vom Metall zum Adteilchen übergehendes Elektron ein anderes Potential sieht, je nachdem, ob bereits ein Elektron auf dem Adteilchen lokalisiert ist oder nicht.

Tabelle 3

Vergleich der exakten Ionisierungsenergien mit den Hartree-Fock Werten

E_{ad} (eV)	S_A	I_1 (eV)	I_2 (eV)	
0,3	0,27	13,5	5,1	HF
	0,09	13,9	5,3	exakt
1,0	0,45	13,2	5,4	HF
	0,16	14,7	6,0	exakt
1,9	0,54	12,8	5,8	HF
	0,22	15,6	6,8	exakt
2,8	0,60	12,4	6,2	HF
	0,26	16,6	7,7	exakt
3,4	0,63	12,1	6,5	HF
	0,29	17,2	8,2	exakt

Quantitativ ergeben sich Unterschiede bis zu 5eV für die größere Ionisierungsenergie. Dabei ist aber zu beachten, daß die Intensität des zugehörigen Peaks bei der Photoemission nach Gleichung (96) korreliert ist mit der Größe $|\langle \Psi^{N-1} | c_A | \Psi^N \rangle|^2$ die bei starker Kopplung gegen Null geht (vgl. ¹³). Der zugehörige Ionisierungsvorgang muß dann als eine Art "shake up"-Prozeß interpretiert werden, bei dem das entfernte Elektron noch ein zurückbleibendes angeregt hat. Tatsächlich ist ein Peak in dem betreffenden Energiebereich bei der Wasserstoffchemisorption nie beobachtet worden ((11) entspricht etwa dem Newns-Modell für starke Kopplung).

Dafür könnten aber natürlich auch andere physikalische Phänomene verantwortlich sein, wie sie z.B. in³⁴⁾ beschrieben sind.

Wir werden die durch Tabelle 3 demonstrierte qualitative Übereinstimmung zwischen Hartree-Fock und exakter Lösung zum Anlaß nehmen, auch im Falle der Wasserstoffchemisorption einen Vergleich zwischen Hartree-Fock Lösung und Experiment anzustellen.

III. Die effektive Zustandsdichte

a) Einleitung

In dem bis hierher entwickelten Formalismus wird die Kopplung des Adteilchens an die Metalloberfläche beschrieben durch die Matrixelemente V_{ij1}^S , für die die Namen Resonanzintegrale oder Hoppingmatrixelemente gebräuchlich sind. Wie schon erläutert, wird die Abschätzung dieser Größen über die Wolfsberg-Helmholz Näherung zurückgeführt auf die Berechnung der selbstkonsistenten Besetzungszahlen und der Überlappmatrixelemente S_{ij1}^S . Die Berechnung des Überlapps zwischen den Adorbitalen und den Eisenfunktionen der Metalloberfläche ist das Anliegen dieses dritten Teils.

Die theoretische Untersuchung der elektronischen Struktur einer idealen Metalloberfläche ist ein sehr komplexes Problem, das keineswegs vollständig gelöst ist und ausserhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit fällt. Wir werden gezwungen sein, in diesem Punkt sehr drastische und grobe Näherungen zu machen.

Um den Begriff der effektiven Zustandsdichte zu erläutern, betrachten wir ein Modellsystem wie es in IId) behandelt wurde und durch Abb.3 veranschaulicht ist, wobei aber die Zustandsdichte der Metallelektronen $N(\varepsilon)$ eine beliebige Gestalt haben kann. Das Chemisorptionssystem ist vollständig beschrieben durch die Funktionen $\alpha(\varepsilon)$ und $\Gamma(\varepsilon)$:

$$\alpha(\varepsilon) = \frac{1}{4} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} n_A(t) \frac{(2\varepsilon - E_A - t)^2}{\varepsilon - t} dt \quad (45)$$

$$\Gamma(\varepsilon) = \frac{\pi}{4} (\varepsilon - E_A)^2 n_A(\varepsilon) \quad (41)$$

Diese Formeln enthalten die Größe

$$n_A(\varepsilon) = \sum_k | \langle A | k \rangle |^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \quad (42)$$

die Auskunft gibt über die spektrale Verteilung des Adorbitals in der Bandstruktur des Metalls; denn $n_A(\varepsilon)$ verschwindet für Energien außerhalb des Bandes. $n_A(\varepsilon)$ kann aber auch innerhalb des Bandes verschwinden oder sehr klein werden auf Grund der Energieabhängigkeit des Überlapps $\langle A | k \rangle$. Wenn der Überlapp keine Energieabhängigkeit zeigen würde, dann wäre $n_A(\varepsilon)$ bis auf einen konstanten Faktor identisch mit der Zustandsdichte $N(\varepsilon)$ der Metallelektronen. Im allgemeinen ist es jedoch möglich, daß $n_A(\varepsilon)$ erheblich vom Verlauf von $N(\varepsilon)$ abweicht. Dies ist z.B. der Fall, wenn $|A\rangle$ ein relativ stark delokalisiertes Orbital darstellt. Blochfunktionen mit großen Werten von $|k|$ oszillieren dann sehr oft innerhalb der räumlichen Ausdehnung von $|A\rangle$ und $\langle A | k \rangle$ wird Null. Es ist so möglich, daß $n_A(\varepsilon)$ gut durch eine δ -Funktion approximiert werden kann, obwohl $N(\varepsilon)$ sich über einen großen Energiebereich erstreckt. Große Teile der Zustandsdichte $N(\varepsilon)$ werden dann für das Chemisorptionsproblem uninteressant. Aus diesen Gründen wurde für $n_A(\varepsilon)$ der Name "effektive Zustandsdichte für das Adorbital $|A\rangle$ " gewählt.

b) Kopplung eines Orbitals mit s-Charakter an ein freies Elektronengas

Die Rolle des sp -Bandes bei der Chemisorption auf Übergangsmetallen ist oft vernachlässigt worden. Ein wesentliches Ergebnis dieser Arbeit wird jedoch sein, daß die Kopplung von s -artigen Orbitalen an das sp -Band durchaus einen beträchtlichen Beitrag zur Adsorptionsenergie liefern kann. Adorbitale mit p - bzw. d -Charakter koppeln naturgemäß wesentlich schwächer an die s -Elektronen des Metalls, was schon aus Symmetriegründen verständlich wird. Aus Bandstrukturberechnungen ist bekannt, daß die s -Elektronen im dreidimensional unendlichen Metall sich für semiquantitative Zwecke recht gut durch ein freies Elektronengas beschreiben lassen. Das freie Elektronengas entspricht einem "Jellium-Modell" für den Festkörper, bei dem also das positive Potential der Ionenrümpfe gleichmäßig über das ganze Volumen verschmiert wird. Das Jellium-Modell mit Oberfläche ist hinsichtlich der räumlichen Verteilung der Elektronendichte sehr gut untersucht³⁵⁾. Die Anwendung dieser Ergebnisse zur Abschätzung des Überlapps der Adorbitale mit dem sp -Band erscheint aber in Hinblick auf die anderen groben Näherungen, die bei der Theorie der Chemisorption zu machen sind, zu aufwendig.

Im Rahmen dieser Arbeit wird deshalb der Überlapp, den ein s -artiges Orbital mit einem dreidimensional unendlichen Elektronengas besitzt, explizit ausgerechnet. Die Parameter zur Beschreibung des freien Elektronengases werden dabei

an die Bandstrukturechnungen für das als Substrat dienende Metall angepaßt.

Wir betrachten $2N$ Elektronen, die in einem Volumen der Größe V eingesperrt sind. Die Wellenfunktionen lauten:

$$|\vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (93)$$

wobei die Dichte der Punkte im $\vec{k}$ -Raum $\frac{V}{8\pi^3}$ beträgt. Für die Zustandsdichte gilt:

$$N(\varepsilon) = V \frac{1}{\sqrt{2\pi^2}} \sqrt{\varepsilon} \quad (94)$$

Als Energienullpunkt wurde hierbei das untere Ende des s-Bandes gewählt.

s-artige Adorbitale werden zum Zwecke der Überlappberechnung mit dem freien Elektronengas durch Gaußfunktionen approximiert:

$$|A\rangle = a^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-a^2 r^2} \quad (95)$$

a bestimmt hierbei die räumliche Ausdehnung des Adorbitals und wird so festgelegt, daß sich maximaler Überlapp mit dem entsprechenden Slaterorbital ergibt. Tabelle 4 gibt die Werte von a für einige interessante s-Orbitale an zusammen mit dem erreichten Überlapp von Slaterorbital und Gaußfunktion. Der Überlapp $\langle A|\vec{k}\rangle$ berechnet sich dann durch einfache Integration:

$$\langle A|\vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} \left(\frac{2\pi}{a^2}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{k^2}{4a^2}} \quad (96)$$

Um nun die effektive Zustandsdichte zu berechnen, benötigt man den funktionalen Zusammenhang zwischen Energie und Wellen=

Tabelle 4

Approximation von Slaterorbitalen durch Gaußfunktionen

Orbital	Slaterexponent	a	Überlapp
1s (H)	1,0	0,52	0,978
2s (C)	1,59	0,51	0,997
2s (N)	1,95	0,62	0,997
2s (O)	2,2458	0,71	0,997

vektor $\vec{k}$. Im unteren Teil des s-Bandes ist dieser gegeben durch:

$$\mathcal{E} = \frac{k^2}{2} \quad (97)$$

Man erhält dann sofort:

$$n_a(\mathcal{E}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}a^3} \sqrt{\mathcal{E}} e^{-\mathcal{E}/a^2} \quad (98)$$

Im oberen Teil eines realen s-Bandes ist der Verlauf von $\mathcal{E}(\vec{k})$ weit weniger offensichtlich. Eine tight-binding Rechnung für ein fcc-Gitter ergibt z.B.³⁶⁾:

$$\mathcal{E}(\vec{k}) = E_s - I_s - 4J_s \left(\cos \frac{k_y d}{2} \cos \frac{k_z d}{2} + \cos \frac{k_x d}{2} \cos \frac{k_y d}{2} + \cos \frac{k_z d}{2} \cos \frac{k_x d}{2} \right) \quad (99)$$

wobei d der Abstand nächster Nachbarn ist und E_s , I_s , J_s

gewisse Eielektronenintegrale bezeichnet. Die hieraus resultierende Zustandsdichte ist nicht mehr durch einen analytischen Ausdruck darstellbar. Um den mathematischen und numerischen Aufwand an dieser Stelle noch so gering wie möglich zu halten, machen wir deshalb die - qualitativ sicherlich nicht unvernünftige - Annahme, daß die Zustandsdichte im oberen Teil des

Bandes spiegelsymmetrisch zu der im unteren Teil ist, d.h.,

$$N(\varepsilon) = \frac{V}{\sqrt{2\pi}^3} \sqrt{\varepsilon_0 - \varepsilon} \quad (100)$$

ε_0 bezeichnet hierbei die obere Kante des Bandes. Wenn wir den $\varepsilon(\vec{k})$ Zusammenhang weiterhin als durch (97) gegeben ansehen, erhalten wir für die effektive Zustandsdichte im oberen Teil:

$$n_A(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi} a^3} \sqrt{\varepsilon_0 - \varepsilon} e^{-\varepsilon/a^2} \quad (101)$$

Abb.8 zeigt den Verlauf der effektiven Zustandsdichte für das 1s-Orbital vom Wasserstoff und dem 2s-Orbital von Sauerstoff auf den Metallen Nickel und Palladium. Daß $n_A(\varepsilon)$ für mittlere Energien Null wird, ist auf eine Bandlücke zurückzuführen, die ihren Grund darin hat, daß das s-Band mit einem d-Band gleicher Symmetrie kreuzt. Tabelle 5 gibt für verschiedene Metalle die Eigenschaften des s-Bandes wieder, so wie sie aus den referierten Bandstrukturechnungen abzulesen sind.

Tabelle 5

Eigenschaften des s-Bandes

Metall	untere Kante rel. Fermiv. $E_F=0$ (eV)	obere Kante rel. E_F (eV)	Breite d. unteren Teilbandes (eV)	Breite d. oberen Teilbandes (eV)	Ref.
Cu	-9,35	1,52	4,42	4,42	37)
Ni	-9,0	2,36	4,42	4,08	37)
Ag	-8,89	1,09	1,34	7,99	38)
Pd	-5,76	4,47	1,635	6,02	39)

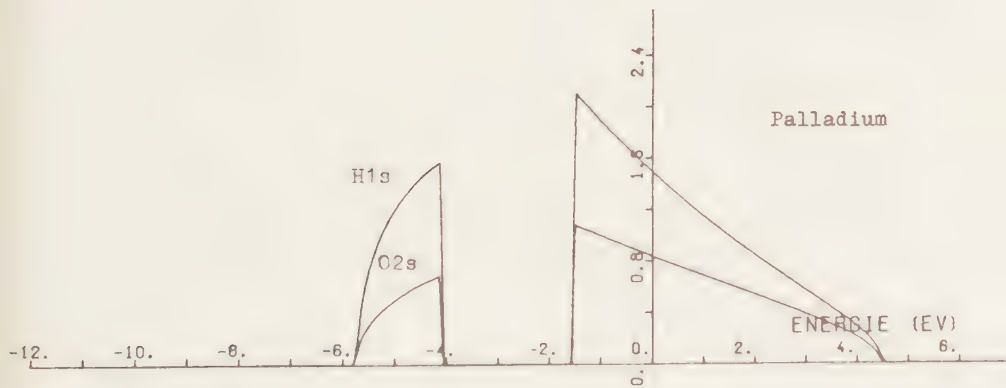
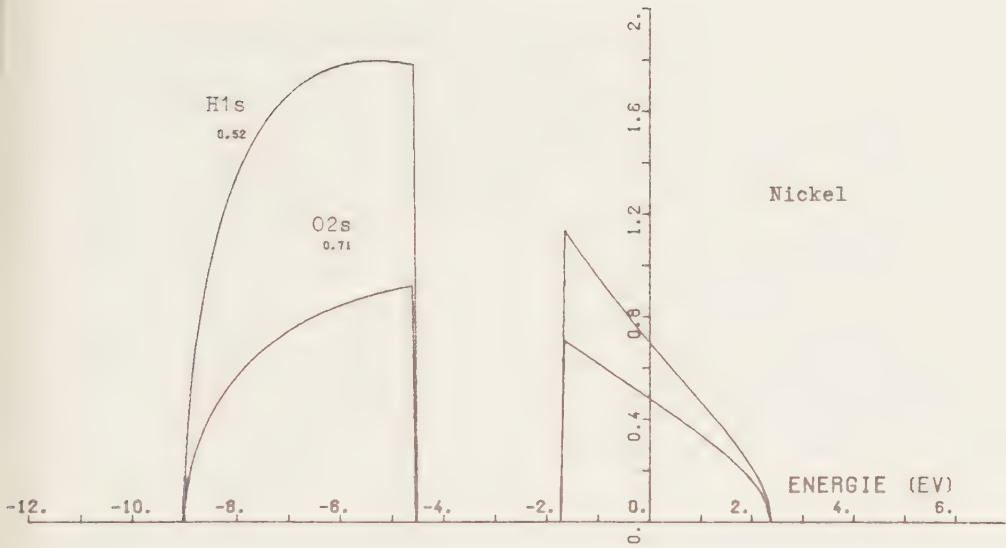


Abb.8: Beispiele für die effektive Zustandsdichte

Das in Teil II beschriebene numerische Verfahren sieht vor, daß ein breites, verschmiertes Band in mehrere entartete Metallzustände aufgespalten werden muß. Wie hierbei vorzugehen ist, soll zum Abschluß dieses Abschnittes beschrieben werden.

Wir nehmen an, die N vorhandenen Wellenfunktionen eines Spin-Bandes sollen in M verschiedene δ -Funktionen zusammengefaßt werden. Dazu unterteilt man den Energiebereich, über den sich das sp-Band erstreckt, in M Teilintervalle, in deren Mittelpunkten die δ -Funktionen angesiedelt werden. Jedes entartete Subband enthält jetzt gerade soviel Wellenfunktionen, wie in dem entsprechenden Teilintervall vorhanden waren. Nun kann das Oberflächenmolekül, wie in IIc) beschrieben, konstruiert werden. Die aus dem i-ten Teilband isolierte Wellenfunktion lautet:

$$|K_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{\sum_{k_i} |\langle A|k_i\rangle|^2}} \sum_{k_i} |k_i\rangle \langle k_i|A\rangle \quad (102)$$

Die Summen sind hierbei über alle die $\vec{k}$ -Vektoren zu erstrecken, für die $\mathcal{E}(\vec{k})$ im i-ten Teilintervall liegt. Die für die weitere Rechnung benötigte Größe ist $\langle A|K_i\rangle$.

$$\begin{aligned} \langle A|K_i\rangle &= \sqrt{\sum_{k_i} |\langle A|k_i\rangle|^2} \\ &= \left[\int_{\mathcal{E}_i}^{\mathcal{E}_{i+1}} n_A(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (103)$$

$\mathcal{E}_i$ und $\mathcal{E}_{i+1}$ sind hierbei die Randpunkte des i-ten Teilintervalles.

c) Kopplung der Adorbitale an das d-Band

Die Berechnung des Überlapps $\langle A | \vec{k} \rangle$ durch direkte Integration über die Blochfunktionen ist eine sehr mühselige und komplizierte Angelegenheit, die selbst bei einem so einfach strukturierten s-Band zu großen Vereinfachungen zwingt. Im Falle des d-Bandes erscheint ein solches Vorgehen daher aussichtslos. Nun kann man sich erinnern, daß die Chemisorption eines Atteilchens ein physikalisches Phänomen ist, das sich auf einem relativ kleinen Teil der Metalloberfläche abspielt. Dies legt es nahe, zur Beschreibung der elektronischen Struktur des Metalls nicht blochartige Wellenfunktionen zu verwenden, sondern statt dessen eine Basistransformation zu lokalisierten Wellenfunktionen durchzuführen. Beim unendlich ausgedehnten, perfekten Kristall bilden die Wannierfunktionen eine solche Basis. Für Kristalle mit Defekten oder mit einer Oberfläche ist der Begriff der verallgemeinerten Wannierfunktion eingeführt worden⁴⁰⁾.

Für einen unendlich ausgedehnten, perfekten Kristall hat die Darstellung einer Blochfunktion $|\vec{k}\rangle$ durch die an den Gitterplätzen $\vec{m}$ lokalisierten Wannierfunktionen $|a_{\vec{m}}\rangle$ folgende Form:

$$|\vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{m}} e^{i\vec{k}\vec{m}} |a_{\vec{m}}\rangle \quad (104)$$

Damit läßt sich der Überlapp darstellen als

$$\langle A | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{m}} e^{i\vec{k}\vec{m}} \langle A | a_{\vec{m}} \rangle \quad (105)$$

Der Wert für $\langle A | a_{\vec{m}} \rangle$ kann leicht abgeschätzt werden, indem man

auf eine explizite Berechnung der Wannierfunktion verzichtet und $|a_{\vec{m}}\rangle$ durch eine auf dem $\vec{m}$ -ten Gitterplatz lokalisierte Atomfunktion ersetzt. Die effektive Zustandsdichte ergibt sich durch:

$$n_A(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \left| \sum_{\vec{m}} e^{i\vec{k}\vec{m}} \langle A | a_{\vec{m}} \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}) \quad (106)$$

Die Schwierigkeit bei der analytischen Berechnung dieses Ausdruckes besteht u.a. darin, daß der Term zwischen den Betragsstrichen nicht für alle $\vec{k}$ -Werte, die zu einer Energie gehören, denselben Wert hat. Eine näherungsweise, numerische Berechnung von $n_A(\varepsilon)$ kann aber derart durchgeführt werden, indem der k -Raum punktweise ausgetastet wird (z.B. mit Hilfe der Monte Carlo Methode). Voraussetzung dabei ist eine gleichzeitige Kenntnis der Bandstruktur und der Wannierfunktionen.

Bei der Behandlung der d -Elektronen tritt eine zusätzliche Komplikation dadurch ein, daß man zumindest fünf verschiedene Energiebänder gleichzeitig betrachten muß. Im tight-binding Formalismus hat eine Blochfunktion dann folgendes Aussehen:

$$|\vec{k}, n\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{m}} e^{i\vec{k}\vec{m}} \sum_{\mu} a_{n\mu} |d_{\mu}, \vec{m}\rangle \quad (107)$$

n ist ein Bandindex ($n=1, \dots, 5$) und $\{d_{\mu}\} = \{d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}\}$. Die $a_{n\mu}$ werden so bestimmt, daß $|\vec{k}\rangle$ eine Eigenfunktion des Hamiltonoperators ist. Die Wannierfunktionen für das n -te Band sind bei diesem Ansatz gerade:

$$|a_{\vec{m}}, n\rangle = \sum_{\mu} a_{n\mu} |d_{\mu}, \vec{m}\rangle \quad (108)$$

Die effektive Zustandsdichte aller d-Elektronen für das Adorbital $|A\rangle$ ist gegeben durch:

$$n_A(\varepsilon) = \sum_n \sum_{\vec{k}} |\langle \vec{k}, n | A \rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{kn})$$

$$= \frac{1}{N} \sum_n \sum_{\vec{k}} \left| \sum_{\vec{m}} e^{i\vec{k}\vec{m}} \sum_{\mu=1}^5 a_{n,\mu} \langle A | d_{\mu}, \vec{m} \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{kn}) \quad (109)$$

Es soll nun versucht werden, eine explizite Berechnung dieses Ausdruckes dadurch zu vermeiden, daß man einen anpaßbaren Parameter einführt. Die Größe B_{Akn} wird definiert durch:

$$B_{Akn} \sum_{\vec{m}} \langle A | d_{\text{opt.}}, \vec{m} \rangle = \sum_{\vec{m}} e^{i\vec{k}\vec{m}} \sum_{\mu=1}^5 a_{n,\mu} \langle A | d_{\mu}, \vec{m} \rangle \quad (110)$$

$|d_{\text{opt.}}, \vec{m}\rangle$ ist dabei dasjenige auf dem $\vec{m}$ -ten Gitterplatz lokalisierte Slater-d-Orbital, das maximalen Überlapp mit dem Adorbital $|A\rangle$ ergibt. Der Vorteil ist, daß $|d_{\text{opt.}}, \vec{m}\rangle$ einer numerischen Bestimmung leicht zugänglich ist. Die effektive Zustandsdichte lautet nun:

$$n_A(\varepsilon) = \frac{1}{N} \left| \sum_{\vec{m}} \langle A | d_{\text{opt.}}, \vec{m} \rangle \right|^2 \sum_{n, \vec{k}} |B_{Akn}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{kn}) \quad (111)$$

Bei den später zu berechnenden Chemisorptionssystemen werden nur Übergangsmetalle betrachtet, die ein relativ schmales d-Band zeigen. Es erscheint deshalb nicht allzu unsinnig, für die Chemisorptionsrechnungen das gesamte d-Band durch eine einzige Energie ε_d zu approximieren. In diesem Fall erhält man aus (111):

$$n_A(\varepsilon) = B^2 \sum_{\vec{m}} |\langle A | d_{\text{opt.}}, \vec{m} \rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_d) \quad (112)$$

wobei B^2 gegeben ist durch:

$$B^2 = \frac{1}{N} \sum_{k,n} |B_{Akn}|^2 \quad (113)$$

Aus (110) ist klar, daß $|B_{Akn}| \leq 1$; es folgt also, daß gelten muß:

$$|B| \leq 5 \quad (114)$$

B wird der einzige Parameter in der hier entwickelten Theorie bleiben, der an Daten aus Chemisorptionsexperimenten angepaßt werden muß. Bei der numerischen Behandlung wird B so gewählt, daß die experimentelle Adsorptionsenergie verifiziert wird.

Es ergibt sich:

$$|B_{Ni}| = 0,22 ; \quad |B_{Pd}| = 0,33 \quad (115)$$

Offensichtlich kann der Überlapp eines s-Orbitals mit dem s-Band auch nach der zuletzt dargelegten Methode abgeschätzt werden. Der Wert des zugehörigen B-Parameters kann dann einfach durch Vergleich mit den nach IIIb) berechneten Überlappwerten erhalten werden. Für das 1s-Orbital des Wasserstoffs erhält man $|B_{Ni}| = 0,17 ; |B_{Pd}| = 0,26$.

Tabelle 6 zeigt die ermittelten Werte für das Verhältnis $|B_{Ni}/B_{Pd}|$.

Tabelle 6

	d-Band	s-Band		
		111	100	110
$ B_{Pd}/B_{Ni} $	1,51	1,55	1,57	1,54

Erstaunlicherweise stimmen diese Werte gut mit den für die d-Orbitale ermittelten überein. Es muß festgestellt werden, daß es für diese Übereinstimmung keine mathematische Erklärung

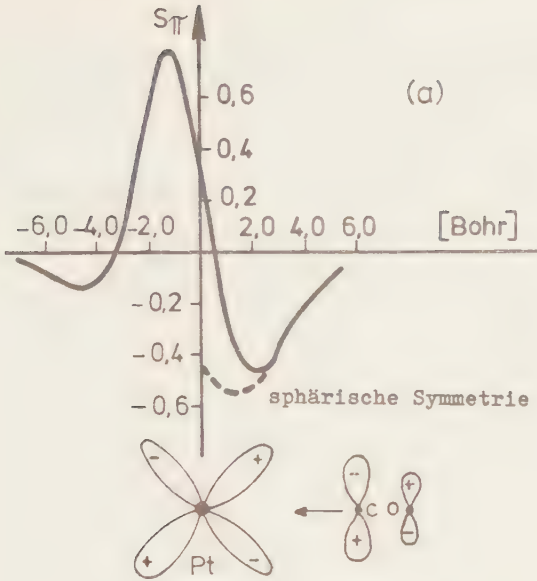
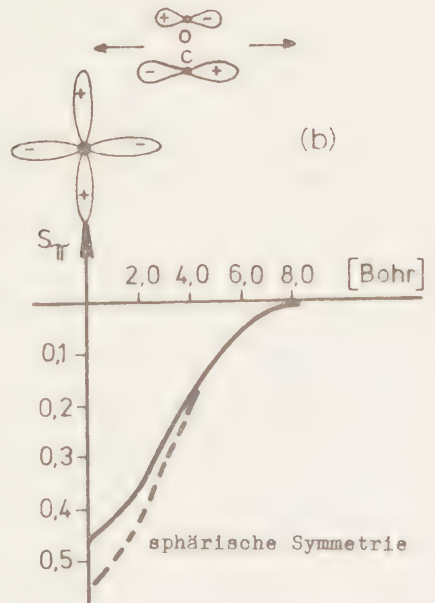


Abb.9: Überlapp des CO mit einem Pt-Atom

- a) Variation des Abstandes senkrecht zur Oberfläche
- b) Variation des Abstandes parallel zur Oberfläche



im Rahmen des hier entwickelten Formalismus gibt. Die beiden Bestimmungen sind in diesem Sinne vollkommen unabhängig voneinander. Auf den ersten Blick scheint es überraschend, daß der Wert von B für das s- und das d-Band in der gleichen Größenordnung liegt, obwohl das d-Band doch fünfmal soviel Wellenfunktionen enthält. Man überlegt sich aber schnell, daß man die Quantisierungsachse auf dem Metallatom immer so wählen kann, daß ein Adorbital nur mit genau einem d-Orbital einen endlichen Überlapp hat. Ein weiterer wichtiger Hinweis gibt Abb.9. Für die bei der Adsorption relevanten Abstände zwischen Metallatomen und Adteilchen kann das Verhalten des p-d-Überlapps durch zwei passend gewählte s-Orbitale nachgeahmt werden.

d) Gruppenorbitale und andere in der Literatur erschienene Ansätze

Die Idee, bei einer Theorie der Chemisorption lokalisierte Metallwellenfunktionen zu benutzen, liegt nahe und taucht in der Literatur bei den verschiedensten Ansätzen auf.

Im Rahmen des Andersonmodells hatte Grimley zu diesem Zweck den Begriff des Gruppenorbitals eingeführt⁴¹⁾, der seitdem weitere Anwendung gefunden hat. Es muß deshalb begründet werden, warum in der vorliegenden Arbeit ein etwas anderer Weg eingeschlagen wurde. Im folgenden wird gezeigt, daß die im vorigen Abschnitt erläuterte Verwendung von Wannierfunktionen den Begriff des Gruppenorbitals umfaßt.

Wenn man annimmt, es sei ein vollständiger Satz $\{g\}$ von Metallwellenfunktionen gegeben, der auch lokalisierte Funktionen enthalte, dann gilt für die effektive Zustandsdichte:

$$n_A(\varepsilon) = \sum_{\vec{k}} \left| \sum_{\{g\}} \langle A|g\rangle \langle g|\vec{k}\rangle \right|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}) \quad (116)$$

Grimley⁴¹⁾ macht nun die Annahme, daß $\langle A|g\rangle = 0$ gelte für alle $|g\rangle$ außer für $|g_A\rangle$. Dieses $|g_A\rangle$ sucht man durch Intuition und Anschauung zu erraten. Es folgt dann, daß

$$\begin{aligned} n_A(\varepsilon) &= |\langle A|g_A\rangle|^2 \sum_{\vec{k}} |\langle g_A|\vec{k}\rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}) \\ &= |\langle A|g_A\rangle|^2 n_{g_A}(\varepsilon) \end{aligned} \quad (117)$$

Zu der im letzten Abschnitt hergeleiteten Formel (111) kann man nun auch so gelangen, daß man ein Gruppenorbital der folgenden Gestalt definiert:

$$|g_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{m}} |d_{\text{opt.}, \vec{m}}\rangle \quad (118)$$

Dann erhält man:

$$|\langle A | \varepsilon_A \rangle|^2 = \frac{1}{N} \left| \sum_{\vec{m}} \langle A | d_{\text{opt.}, \vec{m}} \rangle \right|^2 \quad (119)$$

$$n_{\varepsilon_A}(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_n \sum_{\vec{k}} \left| \sum_{\vec{m}} \langle d_{\text{opt.}, \vec{m}} | \vec{k} \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}) \quad (120)$$

Wenn man nun definiert

$$|B_{A\vec{k}n}\rangle^2 = \frac{1}{N} \left| \sum_{\vec{m}} \langle d_{\text{opt.}, \vec{m}} | \vec{k} \rangle \right|^2 \quad (121)$$

und (119), (120) und (121) in (117) einsetzt, erhält man die Form (111) für die effektive Zustandsdichte. Damit ist die Äquivalenz der Aussagen auf Grund der beiden Betrachtungsweisen gezeigt.

Der in Teil III benutzte Formalismus zeigt an keiner Stelle den Einfluß einer Oberfläche; es wird vielmehr mit gewöhnlichen Blochfunktionen gearbeitet, die eine Periodizität in allen drei Dimensionen voraussetzen. Grimley⁴²⁾ und in Anschluß an ihn Penn⁴³⁾ haben versucht, Oberflächeneffekte dadurch zu simulieren, daß sie an gewöhnliche Blochfunktionen die Forderung stellen, in einem bestimmten Abstand außerhalb des Festkörpers den Wert Null anzunehmen. Ein derartiges Vorgehen erscheint aber viel zu grob, da bekannt ist, daß die Existenz der Oberfläche selbst die qualitativen Eigenschaften der Eigenfunktionen drastisch verändern kann⁴⁴⁾. So treten Funktionen auf, die den Charakter einer gestreuten Welle haben, außerdem können lokalisierte Oberflächenzustände erzeugt werden. Aus diesem Grunde wurde in IIIb) bei der Diskussion des s-Bandes auf ein derartiges Vorgehen verzichtet, zumal dadurch noch ein weiterer willkürlicher Parameter eingeführt wird.

Bei der Berücksichtigung des d-Bandes wurde eine Transformation zu einer lokalisierten Basis gemacht und dabei ein anzupassender Parameter B eingeführt, in dem natürlich auch gewisse Oberflächeneffekte aufgefangen werden können. An dieser Stelle sollten unbedingt die Arbeiten von Kohn und Mitarbeitern^{40,45,46)} zum Begriff der verallgemeinerten Wannierfunktionen erwähnt werden. Diese lokalisierten Funktionen sind analog zu den gewöhnlichen Wannierfunktionen als bestimmte Linearkombinationen der Eigenfunktionen des Metalls mit Oberfläche definiert. Sie zerfallen exponentiell mit dem Abstand vom Gitterplatz und gehen für Gitterpunkte tief im Innern des Metalls in die gewöhnlichen Wannierfunktionen über. Wichtig ist, daß ein Verfahren angegeben wird, wie diese Wannierfunktionen direkt, d.h., nicht über die Eigenfunktionen, berechnet werden können. Bisher wurde dies nur für eine eindimensionale Kette von Metallatomen durchgeführt⁴⁶⁾. Sobald die Berechnung für ein reales Metall numerisch beherrscht wird, sind sie ideal für eine quantitative Berechnung des Überlapps der Adorbitale mit den Metallwellenfunktionen geeignet.

Erwähnenswert an dieser Stelle sind auch die Arbeiten der Cambridger Schule zur Berechnung der lokalen Zustandsdichte⁴⁷⁾. Eine Benutzung dieser Methode ist aber für die hier angestrebten semiquantitativen Zwecke zu aufwendig.

IV. Numerische Ergebnisse und Vergleich mit dem Experiment

a) Allgemeine Beschreibung des Vorgehens bei der numerischen Behandlung eines Chemisorptionssystems

1.) Wahl der Parameter E_{Ai}^0 , U_{ij} , J_{ij}

Die in Teil II und III entwickelte Theorie hat semiempirischen Charakter. Sie enthält deshalb eine Anzahl von Parametern, die sinnvoll gewählt werden müssen. Von diesen Parametern bezieht sich nur einer, nämlich der in IIIc) eingeführte Faktor B, auf die Adsorbat-Substrat Kopplung. Alle anderen können unabhängig von Chemisorptionsmeßwerten festgesetzt werden. An dieser Stelle wird die Wahl der Größen E_{Ai}^0 , U_{ij} , J_{ij} erläutert, die die folgenden physikalischen Eigenschaften des separierten Adteilchens beschreiben: Gesamtenergie der betrachteten Elektronen, Ionisierungsenergien, Elektronenaffinität. Bei der Berechnung dieser Größen wird für das separierte Adteilchen angenommen, daß die Gesamtwellenfunktion aus einer einzigen Slaterdeterminante besteht. Bei der Ionisierung bzw. Hinzufügung eines Elektrons wird angenommen, daß keine Relaxationsprozesse auftreten. Derartige Annahmen widersprechen der Realität, so daß es nicht immer möglich ist, mit einem einzigen Satz der E_{Ai}^0 , U_{ij} , J_{ij} die experimentell gemessenen Werte für alle angegebenen Größen zu verifizieren. Auf der anderen Seite ist es aber auch oft so, daß die zu verifizierenden Größen die Parameter im allgemeinen nicht eindeutig festlegen. Es bleiben dann noch Freiheitsgrade, so daß es eventuell möglich ist, die Elektron-Elektron Wechselwirkungsintegrale in Hinblick auf die in IIa) erwähnten Abschirmeffekte noch kleiner zu wählen.

Tabelle 7 zeigt die Werte für die Abstoßung zweier p-Elektronen mit antiparallelen Spin im Sauerstoffatom für verschiedene Arten der Bestimmung. Die Parametrisierung wurde dabei jeweils so vorgenommen, daß die experimentellen Werte

Tabelle 7

U_{pp} (eV)	am Experiment angepasste Größen
15,369	einfache Ionisierungsenergien, Affinität
18,186	einfache Ionisierungsenergien, kleinste zwei- fache Ionisierungsenergie
19,272	Gesamtenergie der vier p-Elektronen, Affinität, zwei Anregungsenergien
20,75	direkte Integration
21,231	Gesamtenergie der vier p-Elektronen, drei Anregungsenergien

für die in der rechten Spalte angegebenen Größen verifiziert werden.

2.) Wahl der Einteilchenwellenfunktionen für das Adteilchen

Für die zu behandelnden Adsorbate liegen für die entsprechenden freien Moleküle zahlreiche SCF-LCAO Rechnungen vor, die die Hartree-Fock Lösung der Schrödingergleichung mit verschiedener Genauigkeit approximieren. Die Molekülorbitale ψ_i werden hierbei als Linearkombinationen von Slaterorbitalen γ_{nlm} angegeben:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{n,l,m} c_{nlm}^i \gamma_{nlm}(\vec{r}_a) \quad (122)$$

mit

$$\gamma_{nlm}(r_a) = \sqrt{\frac{2^{2n}}{(2n)!} \frac{(2l+1)}{(1+m)!} \frac{(1-m)!}{(1+m)!}} \cdot \frac{3}{2} (Kr)^{n-1} e^{-Kr} P_l^m(\cos\vartheta) \cdot \frac{e^{im\phi}}{2} \quad (123)$$

n, l, m sind die atomaren Quantenzahlen, $P_l^m(x)$ bezeichnet Legendre Polynome, der Index a bezieht sich auf die Atome

innerhalb des Moleküls. Die Exponenten K werden entweder entsprechend den Slaterschen Regeln gewählt, oder explizit so optimiert, daß die Gesamtenergie möglichst gering wird.

Für die Zwecke der vorliegenden Arbeit wurde zumeist auf ältere Publikationen zurückgegriffen, bei denen die Entwicklung (122) noch von überschaubarer Länge ist. Im Falle des Sauerstoffatoms wurden als Einteilchenwellenfunktionen Slaterorbitale verwendet, bei denen die Exponenten gemäß den Slaterschen Regeln bestimmt wurden.

3.) Vereinfachung der Überlappberechnung durch Übergang ----- zu einer orthogonalen Basis für das Molekül -----

Wie in IIIc) ausgeführt wurde, besteht eine wichtige Aufgabe darin, den Überlapp der einzelnen Atom- bzw. Molekülorbitale mit den Slaterorbitalen der Metallatome zu berechnen und aufzusummieren. Dies führt besonders im Fall der zweiatomigen Moleküle zu einigem Aufwand, der aber auf Grund der folgenden Betrachtungen noch etwas eingeschränkt werden kann.

Wie später im einzelnen erläutert werden wird, gibt es Hinweise dafür, daß die betrachteten Moleküle (CO , N_2 , NO) so chemisorbieren, daß die Molekülachse jeweils senkrecht auf der Metalloberfläche steht. Dann ist aber der Überlapp der Metallorbitale mit den Slaterorbitalen des von der Oberfläche weiter entfernten Atoms wesentlich geringer als der mit dem Atom, das der Oberfläche zugewandt ist. Es soll nun gezeigt werden, daß der Überlapp mit den abgewandten Orbitalen ungefähr mitberücksichtigt wird, wenn man eine Transformation zu einer orthogonalen Molekülbasis durchführt und dann nur den Überlapp mit demjenigen Atomorbital ausrechnet, das der Metalloberfläche benachbart ist.

Das Molekülorbital $|\psi\rangle$ habe in der nichtorthogonalen Basis von Atomorbitalen n die Darstellung ψ_n . Führt man die symmetrische Orthogonalisierung zur Menge der Wellenfunktionen ϕ durch, dann findet man:

$$|\psi\rangle = \sum_n \psi_n = (\phi S^{1/2}) \psi_n = \phi (S^{1/2} \psi_n) \quad (124)$$

$|\psi\rangle$ hat also in der orthogonalen Basis ϕ die Darstellung

$$\psi_\phi = (S^{1/2} \psi_n). \text{ Betrachten wir als Beispiel den folgenden Fall:}$$

$$|\psi\rangle = a|A\rangle + b|B\rangle \quad (125)$$

$|A\rangle$ sei ein auf der Metallseite lokalisiertes Slaterorbital und $|B\rangle$ ein solches, das auf dem anderen Atom lokalisiert ist. Der Überlapp mit einem Metallorbital ergibt sich dann unter Berücksichtigung von (124) zu:

$$\langle M|\psi\rangle = (ar + b \frac{\langle A|B\rangle}{2r}) \langle M|\tilde{A}\rangle + (a \frac{\langle A|B\rangle}{2r} + br) \langle M|\tilde{B}\rangle \quad (126)$$

r ist durch Formel (64) gegeben. $|\tilde{A}\rangle$ und $|\tilde{B}\rangle$ sind die durch Orthogonalisierung gewonnenen neuen Basisfunktionen. Für $\langle M|\tilde{B}\rangle$ findet man die Abschätzung:

$$\langle M|\tilde{B}\rangle \approx \frac{1}{\sqrt{1-S^2}} (\langle M|B\rangle - \langle M|A\rangle \frac{\langle A|B\rangle}{2}) \quad (127)$$

Der Überlapp $\langle M|\tilde{B}\rangle$ kann also dann vernachlässigt werden, wenn gilt:

$$\langle M|B\rangle \approx \frac{\langle A|B\rangle}{2} \langle M|A\rangle \quad (128)$$

Tabelle 8 zeigt, daß dies für die Adsorbate CO und NO mit ausreichender Genauigkeit erfüllt ist. Für numerische Zwecke wird nun gesetzt:

$$\langle M|\tilde{A}\rangle = \langle M|A\rangle$$

Aus Tabelle 8 ist ersichtlich, daß der Überlapp $\langle M|\psi\rangle$ durch $\tilde{\langle M|A\rangle} =$

$$(ar + b \frac{\langle A|B\rangle}{2r}) \langle M|A\rangle \text{ gut approximiert wird und dadurch}$$

Tabelle 8

	$\langle A B \rangle$	$\langle A M \rangle$	$\langle B M \rangle$	$\frac{1}{2} \langle B A \rangle \langle A M \rangle$
$2\pi CO$	0,312	0,545	0,108	0,086
$2\pi NO$	0,207	0,574	0,106	0,059
$5\sigma CO$	0,434	0,480	0,120	0,104
$4\sigma NO$	0,360	0,393	0,120	0,070
	$\langle \psi M \rangle$	$\tilde{a}\langle A M \rangle$	$a\langle A M \rangle$	
$2\pi CO$	0,428	0,450	0,503	
$2\pi NO$	0,437	0,466	0,509	

eine deutlich bessere Näherung als durch $a\langle A|M \rangle$ erreicht wird.

4.) Variation des Slaterexponenten für unbesetzte Aorbitale

Wenn man eine SCF-LCAO Rechnung für ein Molekül durchführt, werden die Exponenten der als Basisfunktionen dienenden Slaterorbitale so gewählt, daß die Gesamtenergie minimiert wird. Bei der Berechnung der Gesamtenergie haben nur die besetzten Molekülorbitale einen Einfluß. Die sich aus diesen Rechnungen ergebenden unbesetzten MO's können nicht die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines zusätzlich hinzugefügten Elektrons wiedergeben, da die unbesetzten Wellenfunktionen durch die Eigenschaften der tieferliegenden, besetzten MO's bestimmt werden. Sie sind deshalb auch nicht geeignet, bei der Chemisorption den Elektronenübergang vom Metall zum Adteilchen zu beschreiben. Um relevante Aussagen zu erhalten, muß man deshalb diese Slaterexponenten als variabel ansehen und sie so festsetzen, daß die Gesamtenergie des Chemisorptions-systems minimal wird. Dabei ist natürlich darauf zu achten,

daß die Orthogonalität zu den tieferen, besetzten MO's gewahrt bleibt. Das hat zur Folge, daß auch die Koeffizienten c_{nlm}^i in (122) neu bestimmt werden müssen. Diese Bemerkungen gelten analog für die unbesetzten Atomorbitale im Falle der atomaren Chemisorption.

Die Variation der Slaterexponenten wird im folgenden für den Fall der Chemisorption von CO auf Nickel ausführlich untersucht. Es wird sich dabei erweisen, daß die Festsetzung der Exponenten unkritisch ist, d.h., kleine Änderungen wirken sich nicht sehr stark auf die Eigenschaften des Adsorptionssystem aus. Für die späteren numerischen Rechnungen genügt es deshalb, diese Werte grob abzuschätzen.

Die spätere Erläuterung (IVb) wird zeigen, daß bei der CO-Chemisorption als unbesetztes Orbital nur das vierfach entartete $|2\bar{\pi}\rangle$ zu berücksichtigen ist, das folgende Darstellung als Linearkombination von Slaterorbitalen besitzt:

$$|2\bar{\pi}\rangle = a |2p_C\rangle + b |2p_O\rangle \quad (129)$$

Unter 3.) wurde erläutert, daß nur der Anteil von $|2p_C\rangle$ bei der Berechnung des Überlapps mit den d-Elektronen in Betracht gezogen wird. Es soll deshalb auch nur der Exponent dieses Slaterorbitals variiert werden.

In diesem Zusammenhang muß der Einfluß des Exponenten auf die Größen $E_{2\bar{\pi}}^0$, $U_{2\bar{\pi}i}$, $J_{2\bar{\pi}i}$ abgeschätzt werden. Hierzu wurden folgende Näherungen gemacht:

$$J_{2\bar{\pi}i} = 0 \quad \text{für alle } i$$

$$U_{2\bar{\pi}2\bar{\pi}}(\zeta) = U_{p_C p_C}$$

$$U_{2\bar{\pi}1\bar{\pi}}(\zeta) = U_{p_C p} \quad (130)$$

$$U_{2\bar{\pi}5\sigma}(\zeta) = U_{p_C s}$$

$$E_{2\bar{\pi}}^0 = \langle p_C | \frac{\Delta}{2} + \frac{6}{r} | p_C \rangle$$

p_{ζ} bezeichnet hierbei ein Slater p-Orbital mit dem Exponenten ζ ; p und s beziehen sich auf ein p- bzw. s-Orbital mit Exponenten, wie sie sich aus SCF-Rechnungen für die auf dem Sauerstoffatom lokalisierten Slaterorbitale ergeben. Dieses Vorgehen vermag die Eigenschaften des $2\bar{\pi}$ -Orbitals, wie sie aus den SCF-Rechnungen resultieren, gut wiederzugeben. Es ist anzunehmen, daß dadurch auch der Trend bei Variation des Exponenten qualitativ erfaßt werden kann.

Die Koeffizienten a und b ergeben sich aus der Bedingung, daß das $2\bar{\pi}$ -Orbital orthogonal zum besetzten $1\bar{\pi}$ -Orbital sein muß. Abb.10a zeigt für die Metalloberflächen Ni(110) und Pd(110) den gesamten Überlapp mit dem d-Band, also die Größe $\sum_{\vec{m}} \langle 2\bar{\pi} | d_{\text{opt.}, \vec{m}} \rangle$. Wie man sieht, ergibt sich optimaler Überlapp für $\zeta = 1,2$.

In Abb.10b ist das Ergebnis der Variationsrechnung dargestellt. Die gestrichelt gezeichnete Kurvenschar gibt für verschiedene Werte des Überlapps $\tilde{S}_{2\bar{\pi}}$ die Abhängigkeit der Adsorptionsenergie von dem Exponenten ζ . Die durchgezogene Kurve zeigt die Abhängigkeit der Adsorptionsenergie von ζ für einen bestimmten Wert des Parameters B. Man erkennt, daß ein breites, flaches Minimum für $\zeta = 1,5$ vorliegt. Die konkurrierenden Effekte, die zur Existenz dieses Minimums führen, sind die in Abb.10a dargestellte Abhängigkeit des Gesamtüberlapps vom Exponenten, die Erhöhung der Elektron-Elektron Abstoßung für größer werdende Werte von ζ und die Einelektronenenergie des $|2\bar{\pi}\rangle$ als Funktion von ζ . Die beiden letztgenannten Effekte führen zu einer ständig weiter absinkenden Gesamtenergie. Für die Elektron-Elektron Abstoßung ist dies klar auf Grund der Erläuterung in Kap. IIe). Einen weiteren Beitrag zur Gesamtenergie liefert auch die Absenkung des für das Oberflächenmolekül isolierten d-Zustandes. Dieser Beitrag ist für große energetische Abstände zwischen d-Band und unbesetztem $|2\bar{\pi}\rangle$ angenähert gegeben durch:

$$\Delta\epsilon = \frac{|\epsilon_d \tilde{S}_{2\pi} - \tilde{V}_{2\pi}|^2}{|\epsilon_{2\pi} - \epsilon_d|} = \frac{\tilde{S}_{2\pi}}{4} |\epsilon_{2\pi} - \epsilon_d| \quad (131)$$

Für $\tilde{V}_{2\pi}$ wurde hier die Wolfsberg-Helmholz Näherung eingesetzt. Der Faktor in den Betragsstrichen wächst monoton mit ζ , da sich für große ζ -Werte das 2π -Orbital energetisch immer weiter vom d-Band entfernt. In entgegengesetzter Richtung wirkt die Verringerung des Überlapps $\tilde{S}_{2\pi}$ mit wachsendem ζ (vgl. Abb.10a). Nach Gleichung (131) verkleinert dies $\Delta\epsilon$ und nach Gleichung (66) den Erwartungswert $\langle \tilde{n}_{2\pi} \rangle$. Beide Effekte führen zu einer Erhöhung der Gesamtenergie. Als Konsequenz ergibt sich die optimale Adsorptionsenergie für etwas größere Werte von ζ , als sie maximalem Überlapp entsprechen würden.

Der so gefundene Wert von ζ weicht nur sehr wenig von dem Wert ab, wie er sich aus den Slaterschen Regeln ergibt oder aus den SCF-Rechnungen entnommen werden kann. Da das Minimum sehr breit und flach ist, hat eine Änderung des Exponenten um $\pm 0,5$ keinen Einfluss auf die qualitativen Eigenschaften des Chemisorptionssystems. Bei den späteren numerischen Rechnungen wurde für die Exponenten der unbesetzten Orbitale stets der Wert 1,5 gewählt, sofern es nicht ausdrücklich anders angegeben ist.

Interessant ist, daß dieser Wert von ζ deutlich über dem liegt, den man vermutlich für das negative Ion CO^- erhalten würde. Dieses Ion ist bisher nicht berechnet worden, die Werte der Exponenten, die man für die negativen Ionen von Atomen und kleinen Molekülen findet, liegen aber stets im Bereich von etwa 0,5 ... 1,0. Die Diskrepanz findet ihre Erklärung in den kleinen Werten für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen in unbesetzten Adorbitalen (deutlich kleiner als $\langle \tilde{n}_{\text{As}} \rangle$).

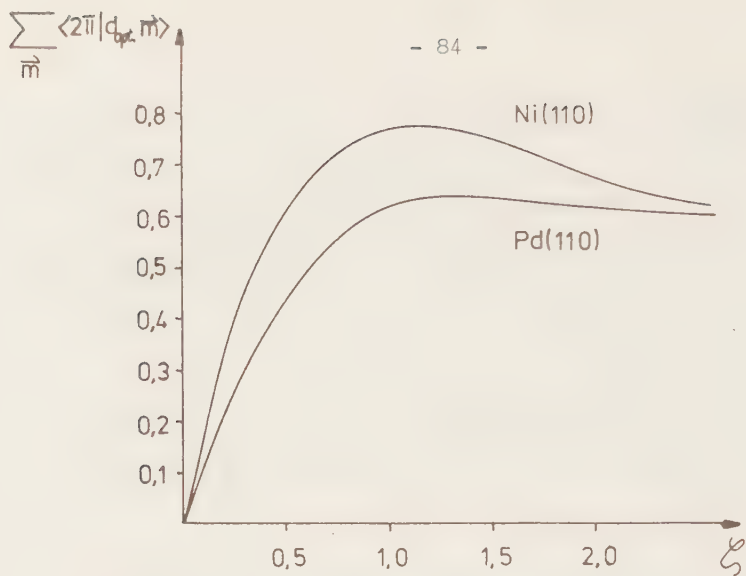


Abb.10a

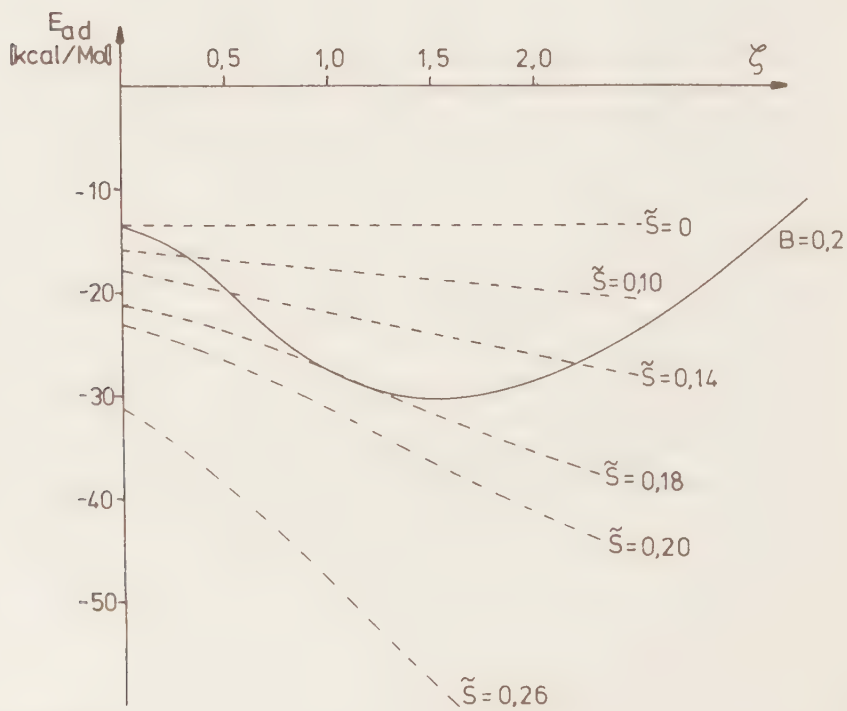


Abb.10 b

5.) Parametrisierung der Metalloberfläche

In der vorliegenden Arbeit werden als Substrat die folgenden Übergangsmetalle behandelt: Nickel, Kupfer, Palladium, Silber. Der Grund für diese Auswahl ist zum einen, daß diese Metalle bezüglich ihres Chemisorptionsverhaltens experimentell teilweise bereits gut untersucht sind und die Meßwerte ein einigermaßen klares Bild ergeben haben, im Gegensatz zu anderen experimentell ausführlich untersuchten Metallen wie Wolfram, Platin, Iridium, wo die gefundenen Erscheinungen komplizierter sind und zu teilweise widersprüchlichen Interpretationen geführt haben. Auf der anderen Seite ergibt sich teilweise beim Übergang von den Metallen der Gruppe VIII zu den Edelmetallen eine charakteristische Änderung der Chemisorptionseigenschaften, die von einer Chemisorptionstheorie erklärt werden muß und so eine gute Testmöglichkeit darstellt.

Die Wahl der Metallatomorbitale zum Zwecke der Überlappberechnung ist etwas problematischer als bei den Adsorbaten, da bekannt ist, daß die Slaterschen Regeln für hohe Hauptquantenzahlen nur eine relativ schlechte Übereinstimmung mit den Hartree-Fock Ergebnissen liefern. Es gibt aber verschiedene Arbeiten, die die Parameter der Slaterorbitale durch direkten Vergleich mit den (nur tabellarisch verfügbaren) Hartree-Fock Wellenfunktionen anpassen. Für die Zwecke dieser Arbeit ist es sinnvoll, eine Linearkombination von wenigstens zwei Slaterorbitalen (Doppel- ζ -Darstellung) zu verwenden, da für die Überlappberechnung besonders der äußere Teil der Wellenfunktion wichtig ist, der von einem einzigen Slaterorbital nur ungenügend wiedergegeben werden kann. Ein anderer wichtiger Punkt ist die Wahl der Elektronenkonfiguration auf dem Metallatom zu der die Wellenfunktion korrespondieren soll. Tabelle 9 zeigt die getroffene Wahl, die natürlich auch dadurch bedingt ist, daß auf in der Literatur publizierte Wellenfunktionen zurückgegriffen werden mußte.

Tabelle 9

Metall	Elektronen= konfiguration	Ladung
Ni	$4s^2 3d^8$	0
Cu	$4s^0 3d^{10}$	+1
Pd	$5s^0 4d^{10}$	0
Ag	$5s^0 4d^{10}$	+1

Es bestand der Gedanke, die s-Elektronen als freies Elektronengas zu behandeln und als praktisch nicht zur Abschirmung der d-Elektronen beitragend zu betrachten. Außerdem sollte die Besetzung der d-Orbitale möglichst so gewählt werden, wie sie aus Bandstrukturrechnungen bekannt ist (Ni: 9,6; Cu: 10; Pd: 9,6; Ag: 10). Dies legt es nahe, für alle vier Metalle die Konfiguration ($s^0 d^{10}$) zu wählen. Eine solche Wellenfunktion ist aber für Nickel nicht verfügbar; die einzige Doppel- ζ -Funktion, die wenigstens der richtigen Ladung 0 entsprach, gehörte zur Konfiguration ($4s^2 3d^8$). Für Palladium war es dem Verfasser nicht möglich, in der Literatur überhaupt eine Doppel- ζ -Funktion zu finden, die der Ladung 0 entsprach. Die Palladium d-Orbitale werden deshalb durch $Rh(5s^0 4d^7)$ -Wellenfunktionen dargestellt.^{§)} Die Rechtfertigung für dieses Vorgehen ist durch drei Beobachtungen gegeben:

- i) Die von Clementi⁵⁰⁾ angegebenen einfachen Slater-d-Orbitale sind sehr ähnlich für $Pd(5s^0 4d^{10})$ und $Rh(5s^0 4d^7)$.
- ii) die Überlappwerte $\tilde{S}_{2R}(CO)$ differieren nur unwesentlich für die Wellenfunktionen $Ni(4s^2 3d^8)$, $Co(4s^1 3d^7)$, $Fe(4s^0 3d^6)$.
- iii) Die in der vorliegenden Arbeit berechneten, vom d-Überlapp abhängigen Eigenschaften der CO-Chemisorptionssysteme sind praktisch identisch mit denen, die in einem früheren

§) Dies ist natürlich nicht die Wellenfunktion, die man zur Beschreibung der Chemisorption auf Rhodium benutzen würde; dann wäre es sicherlich zweckmäßig, die Konfiguration $Rh(5s^0 4d^8)$ zu betrachten.

Stadium dieser Arbeit berechnet wurden, wobei die d-Orbitale mit Hilfe der Slaterschen Regeln approximiert wurden.

In Tabelle 10 sind die Metallwellenfunktionen angegeben, die in der vorliegenden Arbeit benutzt wurden.

Tabelle 10

Metall	Quantenzahlen n l		Exponent	Koeffizienten	Referenz
Ni	4	0	1,50	1,0	51)
	3	2	2,00	0,6292	51)
			5,75	0,5683	
Cu	4	0	1,55	1,0	51)
	3	2	2,30	0,5744	51)
			5,95	0,5933	
Pd	5	0	2,19	1,0835	52)
	4	2	2,398	0,6405	52)
			5,542	0,5823	
Ag	5	0	2,244	1,0812	52)
	4	2	2,663	0,6370	52)
			6,070	0,5889	

6.) Details zur Berechnung der Variation der Adsorptionsenergie mit der Geometrie des Adsorptionskomplexes

Im Rahmen der beschriebenen Theorie soll u.a. untersucht werden, wie die Adsorptionsenergie schwankt, wenn die kristallographische Orientierung der Substratfläche geändert wird. Außerdem sollen die Energieprofile der einzelnen Flächen

berechnet werden, d.h., die Variation der Bindungsenergie bei der Verschiebung des Adteilchens parallel zur Oberfläche. Der senkrechte Abstand des Adteilchens von der Fläche soll möglichst so bestimmt werden, daß die Adsorptionsenergie jeweils ein Minimum annimmt. Dieses Minimum wird bei dem hier gegebenen Formalismus allein durch den Überlapp der Adorbitale mit dem d-Band festgelegt. Dabei wurde die Nebenbedingung gestellt, daß der Abstand des Adteilchens von jedem Metallatom größer als $1 \text{ \AA}$ ist. Diese Forderung wird jedoch nur bei Chemisorption direkt über einem Metallatom abstandsbestimmend.

Eine Variation des s-Überlapps kann sich nicht ergeben, wenn die in IIIb) beschriebene Berechnung durch direkte Integration mit den Wellenfunktionen des dreidimensionalen, unenlichen, freien Elektronengases gewählt wird. In Kap. IIIc) wurde aber gezeigt, wie der Parameter B für das s-Band gefunden werden kann. Es ist dann naheliegend, den s-Überlapp nach der gleichen Methode wie den d-Überlapp zu berechnen. Bei der Bestimmung des Abstandes senkrecht zur Oberfläche tritt aber ein Problem auf. Der s-Überlapp wächst nämlich monoton an, je weiter das Adteilchen in das Metall eindringt. Mit dem hier entwickelten Modell ist es nicht möglich, die Abstoßung der Ionenrümpfe vernünftig abzuschätzen. Die Adsorptionsenergie wird allein durch den Gewinn an elektronischer Energie gegeben. Dementsprechend würde das Adteilchen in das Metall hineinfallen. Aus diesem Grunde wird der s-Überlapp als konstant für alle Orientierungen des Adteilchens angesehen. Für Verschiebungen parallel zur Oberfläche ist dies übrigens sehr gut dadurch gerechtfertigt, daß der nach IIc) berechnete s-Überlapp hierbei um weniger als 2% schwankt.

Zur Berechnung des d-Überlapps werden innerhalb einer gewissen Anzahl von Schichten alle Metallatome berücksichtigt, soweit

sie im Rahmen der gewählten Genauigkeit zur Größe $\sum_{\vec{m}} \langle A | d_{\text{opt.}, \vec{m}} \rangle$ beitragen. Es zeigte sich, daß für die (111)-Fläche stets nur die oberste Schicht einen wesentlichen Beitrag lieferte. Bei Einbeziehung der zweiten Schicht würde sich i.a. der Überlapp an der Stelle des ersten Minimums um weniger als 5% ändern. Dies gilt, obwohl für die Variation der Adsorptionsenergie mit dem Abstand senkrecht zur Oberfläche teilweise der in Abb.11 skizzierte Fall auftritt.

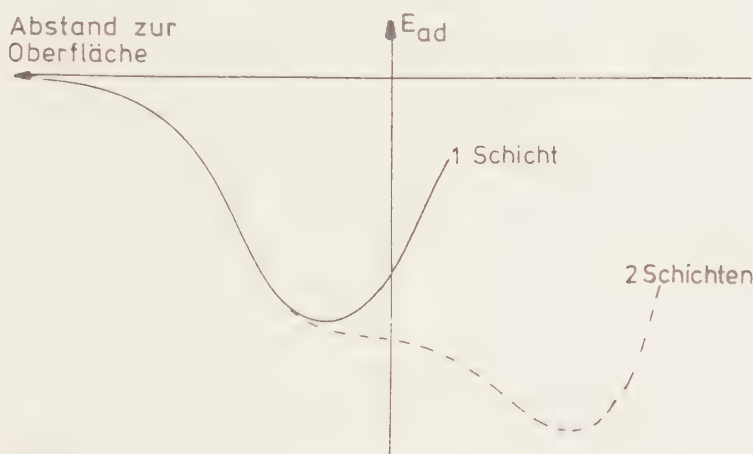


Abb.11

In dieser Situation bekäme man andere Aussagen, falls beide Schichten berücksichtigt werden würden. Es ist aber zu bedenken, daß stets eine Drehung der Metallorbitale aus ihrer durch das Kristallfeld vorgegebenen Richtung angenommen wird. Dies ist sicherlich mit einem Energieaufwand verbunden, der zu einem qualitativ anderen Potentialverlauf führen könnte, im Rahmen des benutzten Modells aber nicht abgeschätzt werden kann. Dies zwingt zu einem empirischen Vorgehen. Es zeigt sich, daß man im Falle der (110)-Fläche durch Einbeziehung der zwei obersten Schichten stets gute Übereins

stimmung mit dem Experiment erreicht.

Für (100)-Flächen ist der Einfluß der zweiten Schicht jedoch stärker als für die (111)-Flächen. Da eine ungeschwächte Einbeziehung beider Schichten aber zu unrealistisch hohen Adsorptionsenergien führt, wurde bei der ersten Version dieses Chemisorptionsmodells⁴⁹⁾ der Parameter B für die (100)-Flächen kleiner gewählt als für die anderen Flächen. Man berechnet dann, daß das Adteilchen relativ tief in die Metalloberfläche eindringt. Für O/Ni(100) ist inzwischen sichergestellt, daß dies tatsächlich nicht der Fall ist²⁹⁾, und es erscheint auch für andere Adsorbate unwahrscheinlich. Aus diesem Grunde wurde bei den späteren Rechnungen für die (100)-Flächen die Bedingung gestellt, daß das Adteilchen nicht näher als $0,3 \text{ \AA}$ an die Oberfläche herankommt. Es wird also nicht mehr das durch den maximalen Überlapp bestimmte Energieminimum aufgesucht. Die auf diese Art gewonnenen Ergebnisse unterscheiden sich qualitativ nicht von den in⁴⁹⁾ gefundenen.

Das Vorgehen nach beiden Arten erscheint selbstverständlich unbefriedigend, erhält aber eine gewisse Rechtfertigung durch die Tatsache, daß durch diese einheitliche Parametrisierung für viele verschiedenartige Chemisorptionssysteme gute Übereinstimmung mit dem Experiment erreicht werden kann.

b) Ergebnisse zur molekularen Chemisorption

1.) Kohlenmonoxid

Die Chemisorption von Kohlenmonoxid auf Übergangsmetallen ist experimentell sehr gut untersucht und hat deshalb in den letzten Jahren die Aufmerksamkeit der Theoretiker auf sich gezogen. Die erste Modellrechnung stammt von Blyholder⁵³⁾, der in Anlehnung an die Bindungsverhältnisse in Metallcarbonylen den in Abb.12 dargestellten Donor-Akzeptor-Mechanismus vorgeschlagen hat. Grimley⁵⁴⁾ hat eine auf derselben Linie liegende qualitative Diskussion gegeben. Eine Teilaufgabe der vorliegenden Dissertation war es, diese Ansätze so auszubauen, daß quantitative Ergebnisse erhalten werden können, die einen Vergleich mit dem Experiment zulassen.

Clusterrechnungen sind im großen Umfang in der Literatur erschienen: Zahlreiche EHM-Rechnungen⁵⁵⁾, eine CNDO-Rechnung⁵⁶⁾ und Behandlungen mit X α -Methoden⁵⁷⁾ geben teilweise widersprüchliche Ergebnisse, die an geeigneter Stelle in diesem Abschnitt diskutiert werden.

In Tabelle 11 sind die Koeffizienten der Molekülorbitale bezüglich der orthogonalisierten Basis von Slaterfunktionen gegeben. Das Kohlenstoff 1s-Orbital wurde nicht aufgeführt, da dessen Überlapp mit den Metallwellenfunktionen sehr klein ist und daher in der vorliegenden Arbeit stets gleich Null gesetzt wurde.

In der orthogonalisierten Basis kann die Summe der Quadrate der Koeffizienten für $|2s_c\rangle$ und $|2p_c\rangle$ als Lokalisierungsgrad des betreffenden Molekülorbitals auf dem Kohlenstoffatom aufgefaßt werden. Man erkennt, daß das 5σ -Orbital zu etwa 80% auf dem C-Atom lokalisiert ist und das 4δ -Orbital zu 80% auf dem O-Atom. Entsprechendes gilt für die 1π - und

Tabelle 11

Koeffizienten der CO-Molekülorbitale bezüglich der orthogonalisierten Basis gemäß⁵⁸⁾

	$2s_C$	$2p_C$	$2s_O$	$2p_O$	exp. Ionisierungsenergie (eV)
3σ	0,4288	0,3865	0,7763	-0,2487	38,3
4σ	-0,4587	0,0330	0,4779	0,7479	19,7
5σ	0,6640	-0,6350	0,0742	0,3875	14,0
1π		0,5645		0,8254	16,5
2π		0,8254		-0,5645	

2π -Orbitale, bei denen der Lokalisationsgrad etwa 70% beträgt. Abb.12 gibt die Lage des CO-Moleküls relativ zur Oberfläche, wie sie in Analogie zu den Carbonylverbindungen vorgeschlagen wurde und heute allgemein akzeptiert ist. Demnach steht die Molekülachse senkrecht auf der Oberfläche und die Kopplung findet über das Kohlenstoffatom statt. In dieser Lage sollte nach dem oben gesagten die Chemisorptionsbindung im wesentlichen durch das 5σ - und das 2π -Orbital stattfinden. Innerhalb dieser Theorie kann bestätigt werden, daß diese Lage energetisch günstiger ist als die, bei der das Sauerstoffatom der Oberfläche zugewandt ist. Der Grund ist, daß die Elektronendonation in das unbesetzte 2π -Orbital eine größere Energieabsenkung bewirkt als Elektronenübergang vom 1π zum Metall.

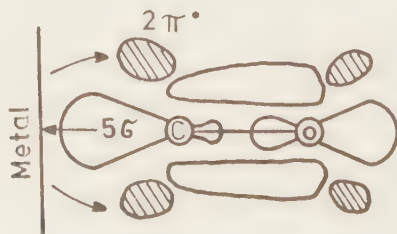


Abb.12: Donor-Akzeptormechanismus der CO-Chemisorptionsbindung

Tabelle 12

Coulombmatrix (eV):

	2π	2π	5σ	1π	1π
2π	10,97	10,97	11,78	11,78	11,05
2π		10,97	11,78	11,05	11,78
5σ			16,4	10,95	10,95
1π				17,45	15,95
1π					17,45

Austauschmatrix (eV):

	2π	2π	5σ	1π	1π
2π		0,74	1,42	2,88	0,27
2π			1,42	0,27	2,88
5σ				0,48	0,48
1π					0,74
1π					

Ni(111)

Es soll zunächst die CO-Chemisorption auf der Ni(111)-Fläche betrachtet werden. Die auf verschwindenden Bedeckungsgrad extrapolierte Adsorptionsenergie ergibt sich experimentell zu 26kcal/Mol. Bei Anpassung an diesen Wert ergibt sich für den Parameter B ein Wert von $B = 0,222$. Die hiermit berechneten Ionisierungsenergien für die Chemisorptionszustände sind in Abb.14 dargestellt. Ganz oben sind die Werte mit den zugehörigen Orbitalbezeichnungen für das freie CO-Molekül eingezeichnet. Man erkennt, daß die Kopplung des 5σ -Orbitals an das $4s$ -Band mit einem Beitrag von 50% zur Gesamtadsorptionsenergie hauptverantwortlich für die

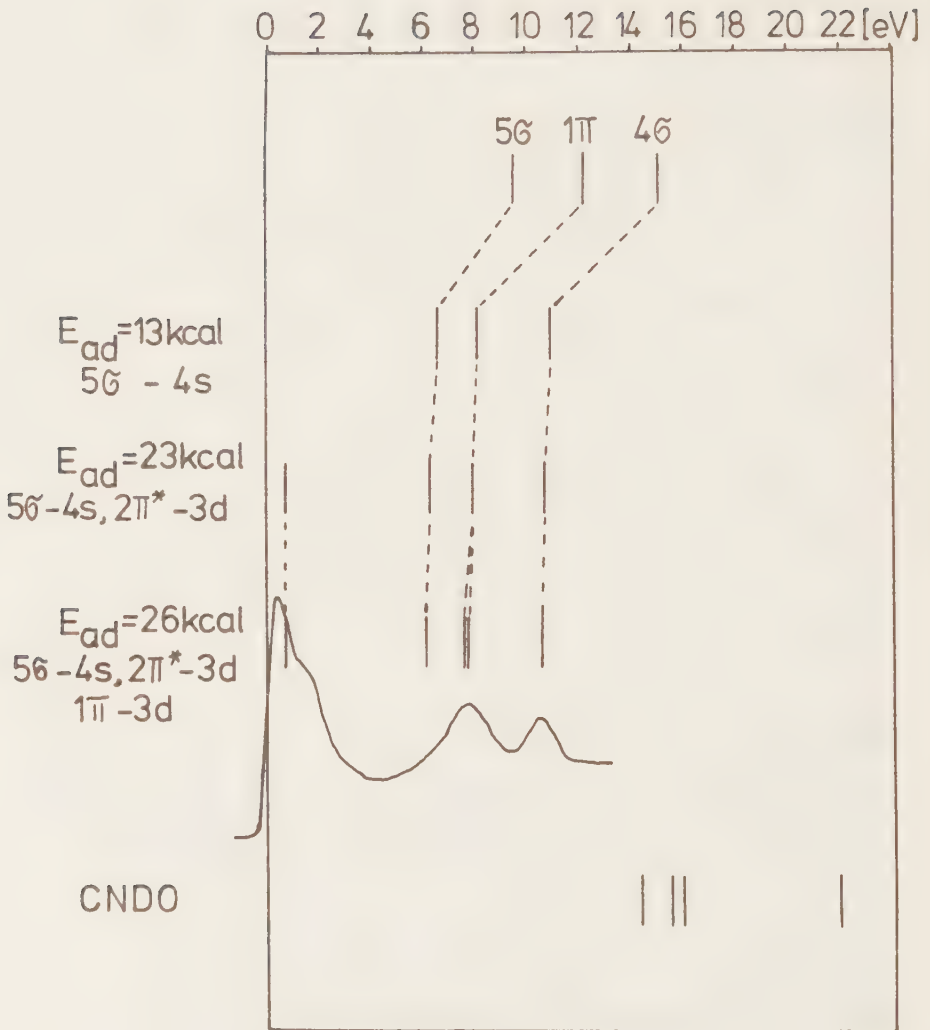


Abb.14: Ionisierungsenergien für CO/Ni

Verschiebung der Ionisierungsenergien ist, die etwa 4eV beträgt. Zusätzlich beobachtet man eine Verringerung des energetischen Abstandes von $|5\sigma\rangle$ und $|1\pi\rangle$ von 2,6eV auf 1,6eV. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich durch die 5σ -4s-Kopplung die effektive Besetzungszahl $\langle \tilde{n}_{5\sigma} \rangle$ auf den Wert 1,17 erhöht. Dies gilt für beide Spinorientierungen, so daß ein Elektron im 1π -Orbital eine zusätzliche Coulombabstoßung von $2 \times 0,17 \times U_{5\sigma 1\pi}$ spürt. Ein Elektron im 5σ -Orbital erfährt jedoch nur die geringere Abstoßung von $0,17 \times U_{5\sigma 5\sigma}$, da es nicht mit sich selbst wechselwirkt.

Das eingezeichnete experimentelle Photoemissionsspektrum⁶⁰⁾ zeigt, wie auch für andere Metalle der Gruppe VIII, zwei Peaks bei ungefähr 8 und 11eV unterhalb des Fermi-niveaus. In der ursprünglichen ad hoc Interpretation von Eastman und Cashion⁶¹⁾ wurden diese Peaks dem 5σ - bzw. 1π -Orbital zugeordnet. Diese Vorstellung wurde jedoch von zwei Gesichtspunkten aus in Zweifel gezogen. Batra und Robaux kamen auf Grund einer SCF-X α Clusterrechnung⁵⁷⁾ zu der Schlussfolgerung, daß die Reihenfolge umgekehrt ist, d.h., der Peak bei 8eV sollte dem $|1\pi\rangle$ entsprechen, der Peak bei 11eV dem $|5\sigma\rangle$. Auf der anderen Seite kamen Plummer und Menzel⁶²⁾ auf Grund von Argumenten, die die UPS-Technik selbst betreffen, zu dem Ergebnis, daß der energetisch höhergelegene Peak sowohl das $|5\sigma\rangle$ als auch das $|1\pi\rangle$ umfaßt. Die hier präsentierten Rechnungen unterstützen offensichtlich die letztere Anschauung und stehen in dieser Hinsicht in qualitativer Übereinstimmung mit einer CNDO-Rechnung von Blyholder⁵⁶⁾. Diese Arbeit ersetzt die (111)-Fläche durch 9 Nickelatome. Die so resultierenden Einelektronenenergien sind ebenfalls in Abb. 14 eingezeichnet. Ab initio Berechnungen für Nickelcarbonyl⁶³⁾ sowie für das Molekül NiCO⁶⁴⁾ zeigen ebenfalls ein Zusammenrücken der Einelektronenenergien von $|5\sigma\rangle$ und $|1\pi\rangle$. Eine ausführliche Diskussion des Photoelektronenspektrums von chemisorbierten CO auf Grund der ab initio Behandlung der zitierten kleinen Moleküle findet man in⁶⁴⁾.

Durch den Überlapp des 2π -Orbitals mit den Wellenfunktionen der d-Elektronen wird ein Zustand aus dem d-Band abgespalten, dessen energetische Lage bei der gegebenen Approximation für das d-Band (δ -Funktion am Fermi-niveau) zu 0,2eV unterhalb E_F resultiert. Eine zusätzliche Emission bei CO-Chemisorption, die von einem Zustand dieser Art herrühren könnte, ist in jüngster Zeit von Williams⁶⁵⁾ beobachtet worden.

Als nächster Punkt wird die Variation der Bindungsenergie bei Verschiebung des CO-Moleküls parallel zur Oberfläche betrachtet. Die Methode ist ausführlich in IIIc) und IVa6.) beschrieben worden. Abb.15 zeigt das so berechnete Energieprofil für den Bereich einer Einheitszelle. Für Adsorption in Brückenlage und in der Mitte zwischen drei Metallatomen berechnet man die gleiche Bindungsenergie. Die Adsorptionsenergie schwankt auf der ganzen Fläche nur um etwa 4 kcal/Mol.

Energieprofile dieser Art sollen im folgenden mit Strukturmodellen verglichen werden, wie sie aus LEED-Untersuchungen abgeleitet wurden. Obwohl für CO-Chemisorptionssysteme noch keine Auswertung der LEED-Intensitäten mit Hilfe dynamischer Theorien gemacht worden ist, haben die angegebenen Strukturmodelle gerade im Fall der CO-Chemisorption einen hohen Wahrscheinlichkeitsgrad. Aus ihnen kann geschlossen werden, daß adsorbierte CO-Moleküle einen wirksamen Durchmesser von etwa $3\text{\AA}$ haben.

Das von Christmann et. al. vorgeschlagene Strukturmodell für die Ni(111)-Fläche sieht Bindung der CO-Moleküle in Brückenlage vor. Bei höheren Bedeckungsgraden kann aus dem LEED-Bild geschlossen werden, daß die Einheitszelle der Adsorbat Struktur komprimiert wird. Hierbei müssen einige CO-Moleküle auch energetisch ungünstigere Plätze besetzen. Man findet experimentell dabei einen Abnahme der Adsorptionsenergie um 3 kcal/Mol. Beide Beobachtungen stehen im Einklang mit dem berechneten Energieprofil.

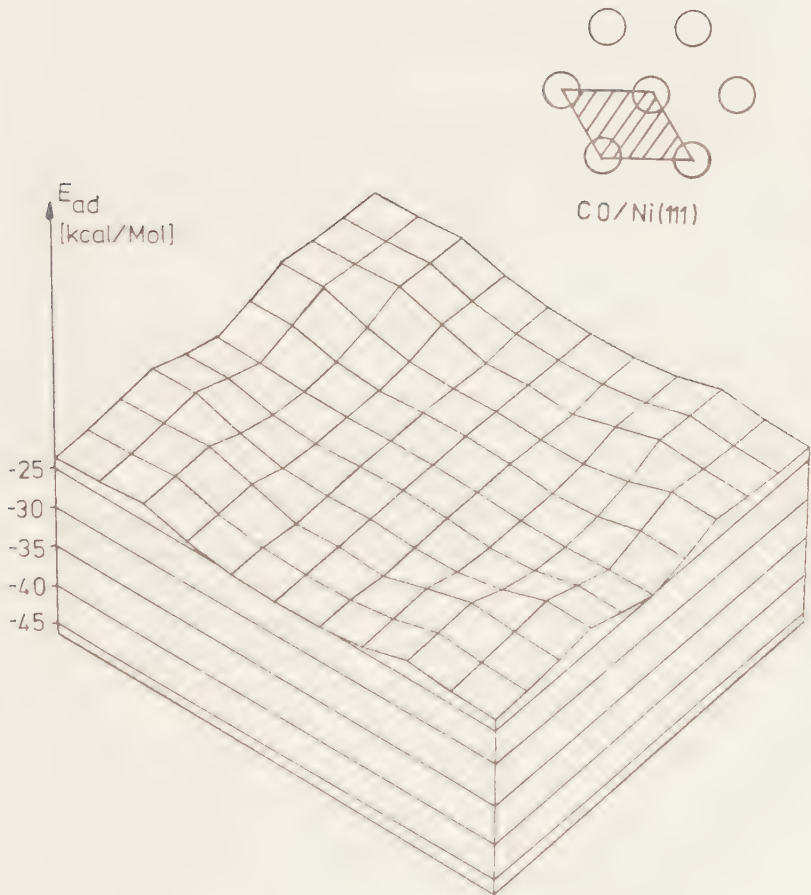


Abb. 12: Adsorption von CO auf Ni(111)

Die anderen Nickel-Flächen

Zur Berechnung der Adsorptionsenergie auf den anders orientierten Flächen wird jetzt, wie in dem Abschnitt IVa6.) beschrieben, vorgegangen. Das in Abb.16 dargestellte Energieprofil zeigt für die (100)-Fläche ein Energieminimum in der Mitte zwischen vier Nickelatomen. Dies läßt auf Grund des erwähnten Durchmessers der adsorbierten CO-Moleküle von 3 Å im Vergleich zur Gitterkonstanten von 2,49 Å auf das Erscheinen einer c(2x2)-Struktur im LEED-Bild schließen, wie es auch beobachtet wird. Aus der Gestalt der LEED-Reflexe schloß Tracy⁶⁷⁾ auf eine vierfache Symmetrie des Adsorptionsplatzes.

Der Überlapp des $|2\pi|$ mit dem d-Band ist auf der (110)-Fläche stärker als auf den beiden anderen Flächen, so daß insgesamt eine Adsorptionsenergie von 32 kcal/Mol resultiert in befriedigender Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 30 kcal/Mol⁶⁸⁾. Das Energieprofil für diese Fläche zeigt (Abb.17a) einen "Graben" längs der (10)-Richtung in dem die Adsorptionsenergie nur um 3 kcal/Mol schwankt. Das absolute Minimum liegt wieder in der Mitte zwischen vier Oberflächenatomen. Dem entspricht es, daß Taylor und Estrup⁶⁹⁾ bei tiefen Temperaturen eine c(2x2)-Struktur beobachteten. Bei Raumtemperatur wird eine inkohärente Struktur festgestellt, die einer dichten Packung der CO-Moleküle längs des "Grabens" entspricht. Beide Strukturmodelle sind in Abb.17b dargestellt. Das dritte dort gezeigte Strukturmodell entspricht einer (2x1)-Struktur, die bei höheren Belegungen erscheint. Hierbei sind auch CO-Moleküle in Brückenstellung adsorbiert. Die Adsorptionsenergie dieses neuen Bindungszustandes wird experimentell zu 25 kcal/Mol bestimmt, ein Wert, der auch ungefähr aus dem Energieprofil abgelesen werden kann.

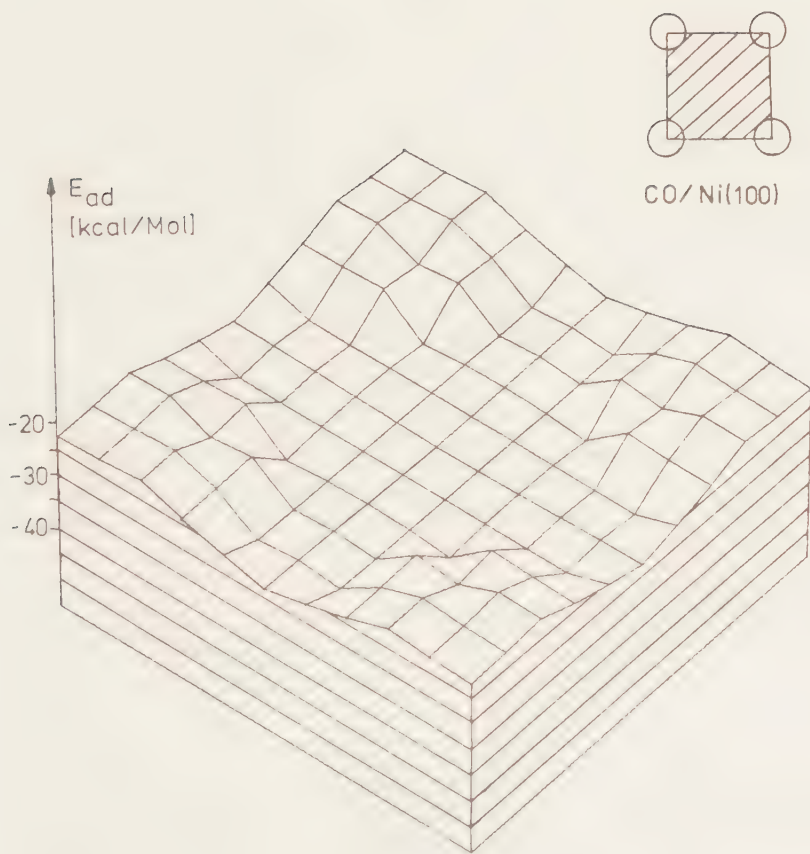


Abb. 17: Berechnung der Adsorptionsenergie von CO auf Ni(100)

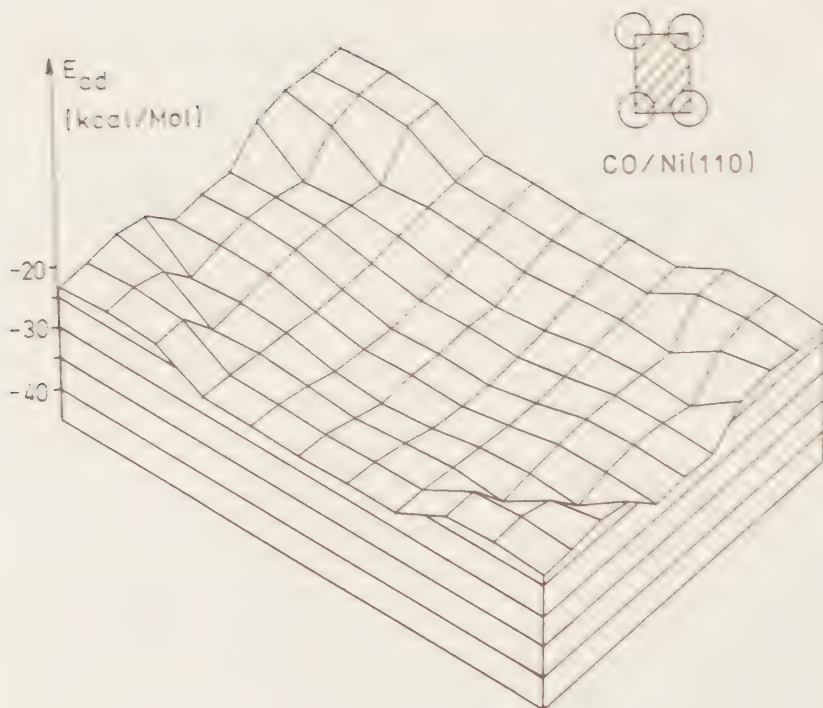


Abb.17a: Energieprofil für CO/Ni(110)

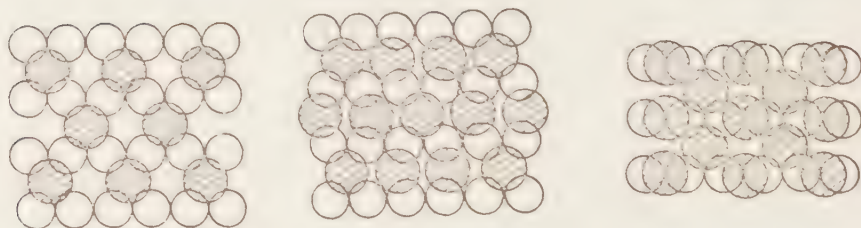


Abb.17b: Aus LEED-Untersuchungen abgeleitete Strukturmodelle für CO/Ni(110)

Tabelle 13

Adsorptionsenergien in kcal/Mol

	111	100	110	
Theorie	26 (angepaßt)	28,5	32	
Experiment	26	30	30	CO/Ni
Referenz für exp. Wert	66)	67)	68)	
Theorie	18,5	19	22	
Experiment	12	17; 15		CO/Cu
Referenz für exp. Wert	72)	71); 70)		

Adsorption auf Kupfer

Die Elemente Nickel und Kupfer sind im Periodischen System benachbart und weisen auch in ihrer Bandstruktur große Ähnlichkeiten auf. Aus diesem Grund wurde für Kupfer der gleiche Wert für den Parameter B gewählt wie für Nickel.

Wie Tabelle 13 zeigt, sind die berechneten Adsorptionsenergien kleiner als für Nickel. Dies ist auch vom Experiment her zu erwarten^{70,71,72)}. Der Grund ist darin zu suchen, daß die Gitterkonstante von Kupfer etwas größer ist als die von Nickel, während die Kupfer 3d-Orbitale gleichzeitig stärker kontrahiert sind. Dies führt zu einer Verringerung der Überlappung $\tilde{S}_{ij}$ und damit zu einer Verringerung des $1\bar{d}-40$ -Matrixelementes. Da sich das s-Band gegenüber Nickel nur wenig verändert (siehe Tabelle 5), ist die Adsorptionsenergie zu 65% auf die Kopplung des 5s-Orbitals an das s-Band zurückzuführen. Pritchard⁷⁰⁾ fand, daß die Adsorptionsenergie in der Reihenfolge (110), (100), (111) abnehmen sollte in Übereinstimmung

mit der Rechnung.

Energieprofile sind nicht wiedergegeben. Sie sind qualitativ vollkommen analog zu denen von den Nickelflächen. Entsprechend fand Tracy bei seiner experimentellen Untersuchung der Cu(100)-Fläche auch ein sehr ähnliches Verhalten wie für Ni(100).

Aus Abb.18 erkennt man, daß die berechneten Einelektronenenergien gut mit dem UPS-Spektrum einer CO-belegten Cu(111)-Fläche übereinstimmen⁷²⁾. Im Vergleich zum CO/Ni-System ergibt sowohl Theorie als auch Experiment eine um 1 eV geringere Verschiebung relativ zu den Werten der Gasphase. Trotz der im Vergleich zu Nickel geringeren Adsorptionsenergie findet man jedoch ebenfalls ein energetisches Zusammenrücken von σ^* - und 1π -Orbital. In der vorliegenden Modelltheorie wird dies durch die ungeschwächte Kopplung des $|\sigma\rangle$ an das s-Band erklärt (vgl. Abb.14). Unerklärt bleibt nur ein Peak im UPS-Spektrum, der etwa 13,5 eV unterhalb des Fermi-niveaus liegt und von Conral et.al.⁷²⁾ versuchsweise einem shake-up Prozeß zugeordnet wird.

Adsorption auf Palladium

Bei Palladium liegen 4d-Elektronen vor, so daß es nicht verwunderlich ist, wenn sich ein neuer Wert für den Parameter B ergibt. Anpassung an experimentellen Wert der Adsorptionsenergie auf der (111)-Fläche liefert: $B = 0,334$.

Die Einelektronenenergien ergeben sich sehr ähnlich wie bei CO/Ni. Abb.18 zeigt, daß dies in Übereinstimmung mit dem Photoemissionsspektrum steht.

Die theoretischen und experimentellen Werte der Adsorptionsenergien für den Bedeckungsgrad $\Theta \rightarrow 0$ sind in Tabelle 14 angegeben. Angesichts der experimentellen Fehlergrenzen von ± 1 kcal/Mol ist die Übereinstimmung gut. Theorie und Experiment ergeben beide keine starke Variation mit der Flächenorientierung.

Tabelle 14

Adsorptionsenergien in kcal/Mol für CO/Pd

	111	100	110
Theorie	34 (angepaßt)	35	43
Exp.	34	36	40
Referenz für Exp.	73)	74)	75)

Das Energieprofil für Pd(110) ist in Abb.19 gezeigt und sieht dem von Ni(110) sehr ähnlich. In LEED-Untersuchungen wurde dieselbe Folge von geordneten Strukturen ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) - $\rightarrow$ $4 \times 2 \rightarrow 2 \times 1$) gefunden wie auf Ni(110). Es ergeben sich



Abb.18: Ionisierungsenergien für chemisorbiertes CO

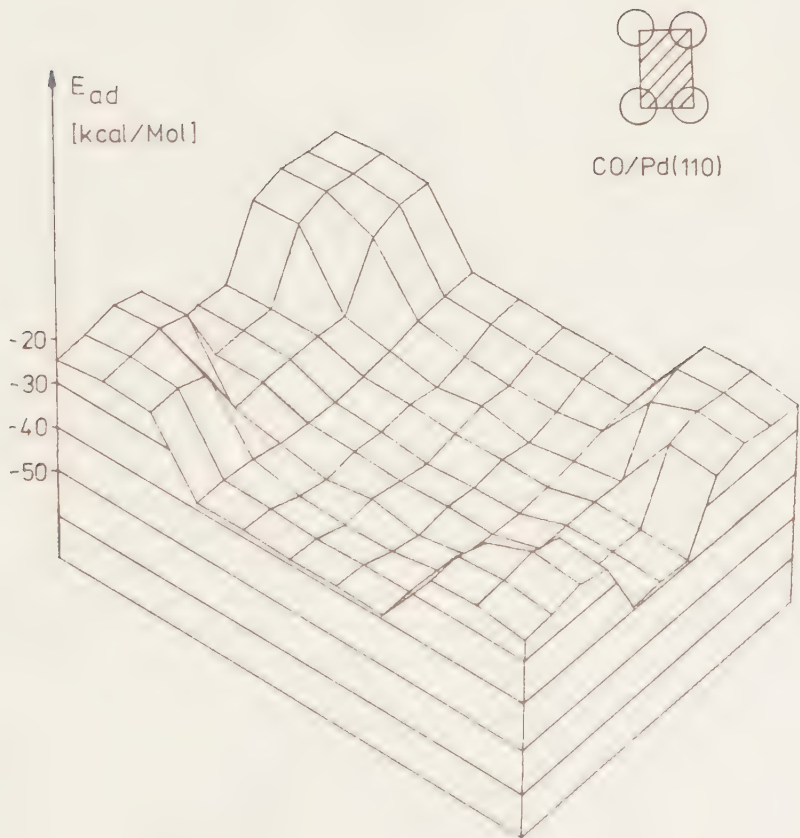


Fig. 1. 3D plot of E_{ad} for CO on Pd(110).

jedoch einige kleine, aber charakteristische Unterschiede: Auf Pd(110) erscheint die $c(2 \times 2)$ -Struktur gut geordnet bereits bei Raumtemperatur, wohingegen auf Ni(110) eine derartige Struktur erst bei tieferen Temperaturen beobachtet wurde. Die Adsorptionsenergie in dem "Graben" in [10]-Richtung variiert auf Pd(110) etwas stärker als auf Ni(110). Auf der Nickelfläche sind die adsorbierten CO-Moleküle deshalb längs des Grabens leichter beweglich.

Für Pd(110) wird außerdem experimentell eine Abnahme der Adsorptionsenergie um etwa 13 kcal/Mol bei Ausbildung der (2×1) -Struktur gefunden. Dies ist auf Grund des in Abb.19 gezeigten Energieprofils nicht zu erwarten, es konnte hingegen mit der in ⁴⁹⁾ beschriebenen ursprünglichen Version erklärt werden. Die Abweichung kann auf die in IVa3.) erläuterte Näherung bei der Überlappberechnung zurückgeführt werden. Wenn bei Berechnung des Überlapps nur der auf dem Kohlenstoff lokalisierte Anteil der Molekülorbitale berücksichtigt wird, so müssen auf der (110)-Fläche beide Brückenlagen energetisch äquivalent sein. In der Brückenlage außerhalb des beschriebenen "Grabens" muß das Adteilchen dazu aber tief in die Oberfläche eindringen. Dabei wird der Überlapp der Metallwellenfunktionen mit dem auf dem Sauerstoffatom lokalisierten Anteil der MO's größer. Da das $|2\pi\rangle$ ein ungerades Orbital ist, wird der Überlapp $\tilde{S}_{2\pi}$ hierbei nicht unwesentlich geschwächt. Dieser Effekt wird von der alten Version ⁴⁹⁾ erfaßt, jedoch nicht von der hier präsentierten neueren Fassung.

Das Energieprofil für die Pd(100)-Fläche ist in Abb.20 gezeigt. Man erkennt nur einen geringen Energieunterschied zwischen der Mitte der Einheitszelle und der Brückenlage. Das allgemein akzeptierte Strukturmodell ist durch Abb.21 gegeben und resultiert aus einer $c(4 \times 2)$ - 45° LEED-Struktur. Die hierdurch gegebene Anordnung der CO-Moleküle muß auch nach dem abgebildeten Energieprofil als energetisch günstiger angesehen werden, als dies bei einer $c(2 \times 2)$ -Struktur der Fall wäre, da hierbei die Abstände zwischen den Adteilchen größer sind und die Abstoßung somit kleiner ist. Daß die

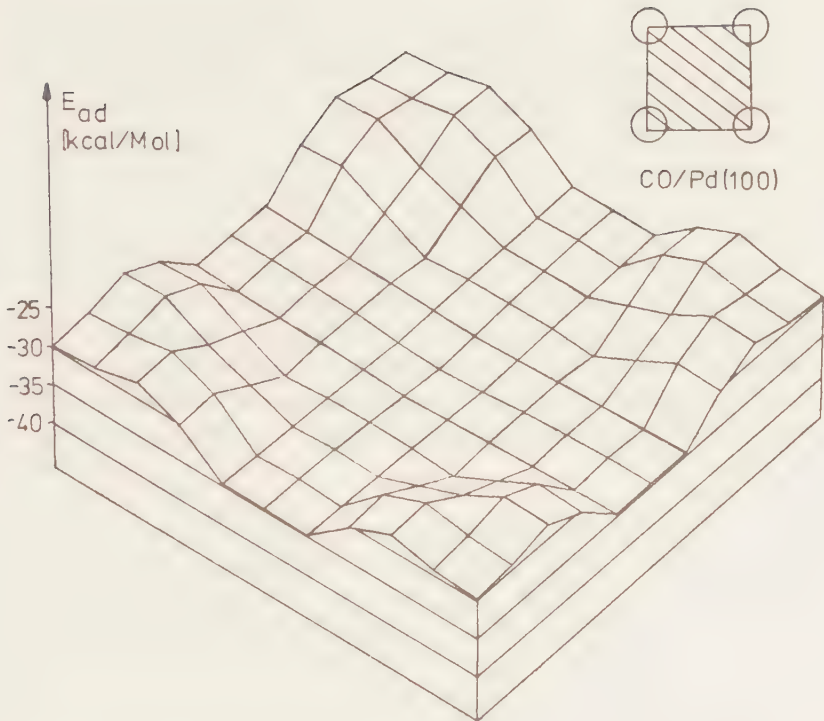


Abb.20: Energieprofil für CO/Pd(100)

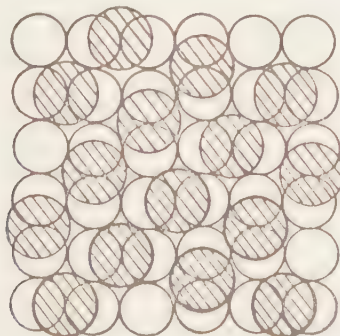


Abb.21: Strukturmodell zum $c(4 \times 2)$ -45° LEED-Beugungsbild

CO-CO Wechselwirkung abstoßend ist, folgt aus der beobachteten Abnahme der Adsorptionsenergie mit wachsenden Bedeckungsgrad. Die bei höheren Belegungen auftretende Kompression der Struktur sollte nach dem Energieprofil von einer Abnahme der Adsorptionsenergie begleitet sein, was ebenfalls experimentell beobachtet wird.

Abb.22 zeigt, daß die Adsorptionsenergie auf der Pd(111)-Fläche um weniger als 5 kcal/Mol schwanken sollte. Dies entspricht dem experimentellen Befund, wonach bei der Kompression der auf dieser Fläche anfänglich beobachteten $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Struktur die Adsorptionsenergie nur um 2 kcal/Mol abnimmt im charakteristischen Gegensatz zur (100)-Fläche, wo bei Einsetzen der Kompression eine Abnahme um 7 kcal/Mol gemessen wurde^{73,74}).

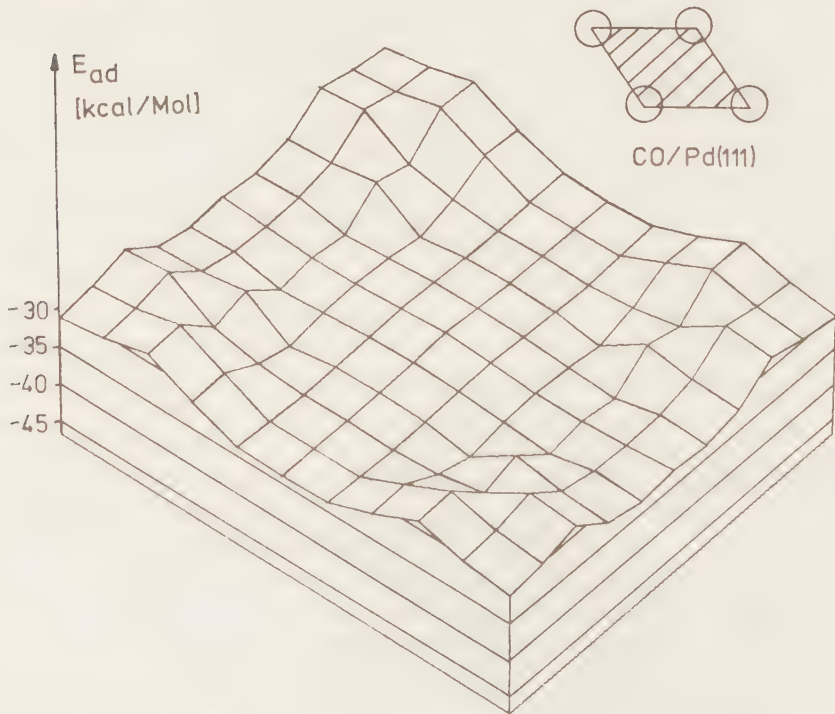


Abb.22: Energieprofil für CO/Pd(111)

Adsorption auf Silber

Zur Behandlung des Systems CO/Ag wurde die Kopplung an das s-Band mit Hilfe einer effektiven Zustandsdichte beschrieben, die die gleiche Gestalt hat wie bei CO/Pd, jedoch um 3 eV energetisch verschoben ist, so daß der weitaus größte Teil unterhalb des Fermi-niveaus liegt. Die δ -Funktion, die das d-Band approximiert, liegt 4 eV unterhalb E_F ; es wurde der bei CO/Pd(111) angepaßte Wert für B verwendet. Auf diese Weise resultieren Adsorptionsenergien von 22, 21, 25 kcal/Mol für die (111)-, (100)-, (110)-Flächen. Experimentell ist dieses System wenig untersucht worden. Gesichert ist jedoch, daß bei Raumtemperatur keine Adsorption stattfindet; die Adsorptionsenergie wird wahrscheinlich kleiner als 10 kcal/Mol sein.

Für das in Abb.18 abgebildete, berechnete Einelektronenspektrum liegen noch keine experimentellen Vergleichswerte vor. Interessant ist, daß trotz der geringen Adsorptionsenergie der berechnete, energetische Abstand von $|5\sigma\rangle$ und $|1\pi\rangle$ etwa gleich groß ist wie bei CO/Pd.

2.) Molekularer Stickstoff

Das Stickstoffmolekül ist isoelektronisch mit dem CO-Molekül. Aus diesem Grunde ist es zunächst möglicherweise etwas verwunderlich, daß die meisten bisherigen Experimente nur auf eine sehr schwache Wechselwirkung mit Metalloberflächen schließen ließen, die mit Begriffen der Physisorption diskutiert wurde. Armbruster und Austin⁷⁶⁾ geben für die Metalle Fe, Ag, Pt Bindungsenergien in der Größenordnung von 3 kcal/Mol an, Beeck⁷⁷⁾ findet für Ni 5 kcal/Mol und für Fe 10 kcal/Mol. Demgegenüber schließt King⁷⁸⁾ aus Untersuchungen an Filmen für das System N_2/Ni auf Adsorptionswärmen bis zu 14 kcal/Mol.

Der auffallendste Unterschied zum CO besteht darin, daß N_2 aus zwei gleichen Atomen aufgebaut ist, also ein homöopolares Molekül ist. Demzufolge gibt es keine Molekülorbitale, die im wesentlichen nur auf einem Atom lokalisiert sind. Jedes MO erstreckt sich gleichmäßig über beide Zentren. dies ist auch aus Tabelle 15 ersichtlich, die die Koeffizienten für die LCAO-Kombinationen der energetisch höheren Wellenfunktionen angibt. Wenn man wie beim CO annimmt, daß bei der Adsorption die Molekülachse senkrecht auf der Metalloberfläche steht, so kommen für die Kopplung nur die drei MO's $|2\sigma_u\rangle$, $|1\pi_u\rangle$, $|1\pi_g\rangle$ in Betracht. Die Koeffizienten sind jedoch deutlich kleiner als für die korrespondierenden Orbitale $|5\sigma\rangle$, $|1\pi\rangle$, $|2\pi\rangle$ am C-Atom des CO-Moleküls. Hieraus läßt sich schon auf eine schwächere Bindung schließen.

Tabelle 15

Koeffizienten der Wellenfunktionen für N_2 bezüglich der orthogonalisierten Basis⁷⁹⁾

	$2s_1$	$2p_1$	$2s_2$	$2p_2$	exp. Ionisierungsenergie (eV)
$2\sigma_u$	-0,585	0,428	0,585	-0,428	18,75
$3\sigma_g$	0,368	-0,607	0,368	-0,607	15,57
$1\pi_u$		0,707		0,707	16,69
$1\pi_g$		0,707		-0,707	

Parametrisierung

Die Elektron-Elektron Wechselwirkungsintegrale wurden ähnlich wie beim CO gewählt; Tabelle 16 zeigt die Coulombmatrix. Sämtliche Austauschintegrale wurden Null gesetzt. Die Rumpfennergien $E_{2\pi u}^0$, $E_{1\pi u}^0$, $E_{1\pi g}^0$ wurden nun so bestimmt, daß die experimentellen Ionisierungsenergien verifiziert werden. Ansonsten wurde vollkommen analog wie beim CO vorgegangen. Insbesondere wurden, wie auch bei allen anderen noch zu behandelnden Adsorbaten, die gleichen Werte für den Parameter B gewählt.

Tabelle 16

Coulombmatrix (eV):

	$1\pi_g$	$1\pi_g$	$2\sigma_u$	$1\pi_u$	$1\pi_u$
$1\pi_g$	10	10	10	10	10
$1\pi_g$		10	10	10	10
$2\sigma_u$			15	10	10
$1\pi_u$				15	15
$1\pi_u$					15

Ergebnisse

Abb. 23 zeigt die Adsorptions- und Einelektronenenergien für die Ni(111)-Fläche. Man erkennt, daß die $2\sigma_u$ -4s Kopplung und die 1π -3d Kopplung etwa zu gleichen Teilen an der Bindung beteiligt sind. Die Adsorptionsenergie ist deutlich geringer als beim CO. Es ergibt sich aber eine merkbare Verschiebung der Einelektronenenergien gegenüber der Gasphase. Leider liegen noch keine Photoemissionsspektren zum Vergleich vor. Tabelle 17 gibt die Variation der Adsorptionsenergie mit der Flächenorientierung. Man beachte die Übereinstimmung mit dem von King bestimmten Trend. Die zitierten experimen-

tellen Werte stammen von Untersuchungen an aufgedampften Filmen und besitzen nicht die gleiche Zuverlässigkeit wie die bei der CO-Chemisorption zum Vergleich vorliegenden Daten.

Die nicht abgebildeten Energieprofile unterscheiden sich qualitativ nicht von denen für die CO-Adsorption. LEED-Untersuchungen, die eine Diskussion wie beim CO gestatten würden, liegen bisher noch nicht vor.

Tabelle 17

Adsorptionsenergien in kcal/Mol

	111	100	110	
Theorie	13	14,5	17	Nickel
Experiment	7	10	14	
Referenz	78)	78)	78)	
Theorie	20	21,5	29	
Experiment	(7)	(10)		Palladium
Referenz	78)	78)		

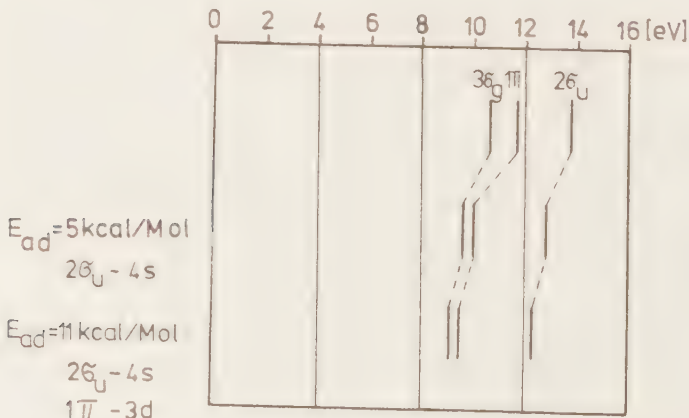


Abb.23: Einelektronenenergien für N_2/Ni

Als Fazit dieses Abschnittes kann gesagt werden, daß eine kleinere Adsorptionsenergie nicht notwendig durch eine Änderung des Charakters der Bindung bedingt sein muß. Zur Entscheidung, ob bei der molekularen Stickstoff Adsorption tatsächlich Physisorption vorliegt, oder ob die hier angegebene Chemisorptionstheorie zur Beschreibung adäquat ist, müssen weitere Experimente abgewartet werden.

3.) Stickoxid

Von der Polarität der Molekülorbitale her gesehen, steht das Stickoxid zwischen den beiden Molekülen CO und N_2 . Dies ist an den in Tabelle 18 aufgeführten LCAO-Koeffizienten zu erkennen. Interessanterweise haben die 5 σ - und 4 σ -Orbitale nunmehr die Rollen getauscht in Bezug auf die Kopplung an das s-Band. Vorausgesetzt ist hierbei, daß das Stickstoffatom der Oberfläche zugewandt ist. Dies wird im folgenden angenommen und kann durch die Rechnung auch leicht als die energetisch günstigere Lage bestätigt werden. Es erscheint auch in Analogie zu den Nitrosylverbindungen als sinnvoll. Der Koeffizient des 2π -Orbitals auf dem Stickstoffatom ist nur geringfügig kleiner als beim CO. Es ist aber jetzt zu beachten, daß eines der vier 2π -Spinorbitale mit einem Elektron besetzt ist und energetisch unterhalb des Fermi-niveaus liegt.

Sämtliche Elektron-Elektron Wechselwirkungsintegrale wurden mit 15 eV angesetzt. Dies trägt der Tatsache Rechnung, daß die besetzten Orbitale stärker kontrahiert sind als beim CO.

Ergebnisse für Nickel und Palladium

Die berechneten Adsorptionsenergien sind in Tabelle 19 angegeben. Sie sind in allen Fällen deutlich größer als

Tabelle 18

MOAO-Koeffizienten für NO bezüglich der orthogonalisierten Basis⁸⁰⁾

	$2s_N$	$2p_N$	$2s_O$	$2p_O$	exp. Ionisierungsenergien (eV)
4σ	0,674	-0,114	-0,583	0,448	23,7 21,7
5σ	0,440	-0,671	0,213	-0,554	18,3 17,0
1π		0,582		0,813	18,1 16,15
2π		0,813		-0,582	9,26

für N_2 jedoch geringer als für CO. Die 2π -d Kopplung liefert einen etwas kleineren Beitrag zur Adsorptionsenergie im Vergleich zum CO auf Grund der Tatsache, daß ein 2π -Spin-orbital bereits mit einem Elektron besetzt ist. Dieses besetzte Spinorbital hat energetisch gesehen einen geringeren Abstand vom d-Band als die unbesetzten und erfährt deshalb, wie in IVa4.) erläutert, eine nicht so starke Energieabsenkung.

Tabelle 19

Adsorptionsenergien in kcal/Mol für NO

	111	100	110	
Theorie	20,5	22	25	Nickel
Experiment	25			
Ref. für Exp.	81)			
Theorie	32	33	40,5	Palladium
Experiment	30			
Ref. für Exp.	82)			

Experimentelle Vergleichswerte liegen nur für die (111)-Fläche vor. Man sieht, daß für Nickel der theoretische Wert etwas zu niedrig ist, für Palladium dagegen etwas zu hoch. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß auf Palladium die 4d-5s Bindung die gleiche Energieabsenkung bedingt wie im Falle des CO die 5d-5s Bindung. Auf Nickel liefert jedoch die 4d-4s Kopplung einen um 4 kcal/Mol kleineren Wert als die 5d-4s Wechselwirkung.

Energieprofile werden nicht abgebildet, da diese sich nur sehr wenig von den für CO berechneten unterscheiden. LEED-Untersuchungen für NO/Ni(111) haben ergeben, daß NO ebenfalls analog zu CO eine Adsorbatstruktur bildet, die bei höheren Belegungen zu einer hexagonal dichten Packung komprimiert wird.

Die Ergebnisse für die Eierelektronenenergien sind in Abb.24 wiedergegeben. In der obersten Reihe sind wiederum die Ionisierungsenergien für gasförmiges NO eingezeichnet. Die berechneten Chemisorptionsniveaus unterscheiden sich für Nickel und Palladium so wenig, daß zum Vergleich in die gleiche Abbildung sowohl das UPS-Spektrum von der Ni(111)-Fläche als auch das von der Pd(111)-Fläche eingetragen ist. Der gleiche Effekt, der bei der CO-Chemisorption zu einer Verringerung des energetischen Abstandes zwischen $|5\sigma\rangle$ und $|1\pi\rangle$ führte, bedingt im Fall der NO-Chemisorption eine Vergrößerung des Abstandes zwischen $|4\sigma\rangle$ und den übrigen Orbitalen. So ist es zu erklären, daß sich die Ionisierungsenergie für die 4d-Elektronen nur um 2 eV verringert, die der übrigen betrachteten Elektronen jedoch um fast 4 eV. Das besetzte $2\bar{\pi}$ -Niveau rückt demnach bis dicht unterhalb des Fermi-niveaus und sollte hiernach nicht mit den Peaks bei 2,3 eV bzw. 3,2 eV identifiziert werden. Der Verfasser glaubt vielmehr, daß es sich bei diesen Peaks um die vom d-Band durch die Wechselwirkung mit den unbesetzten $2\bar{\pi}$ -Orbitalen abgespaltenen Zuständen handelt. Als Hinweis

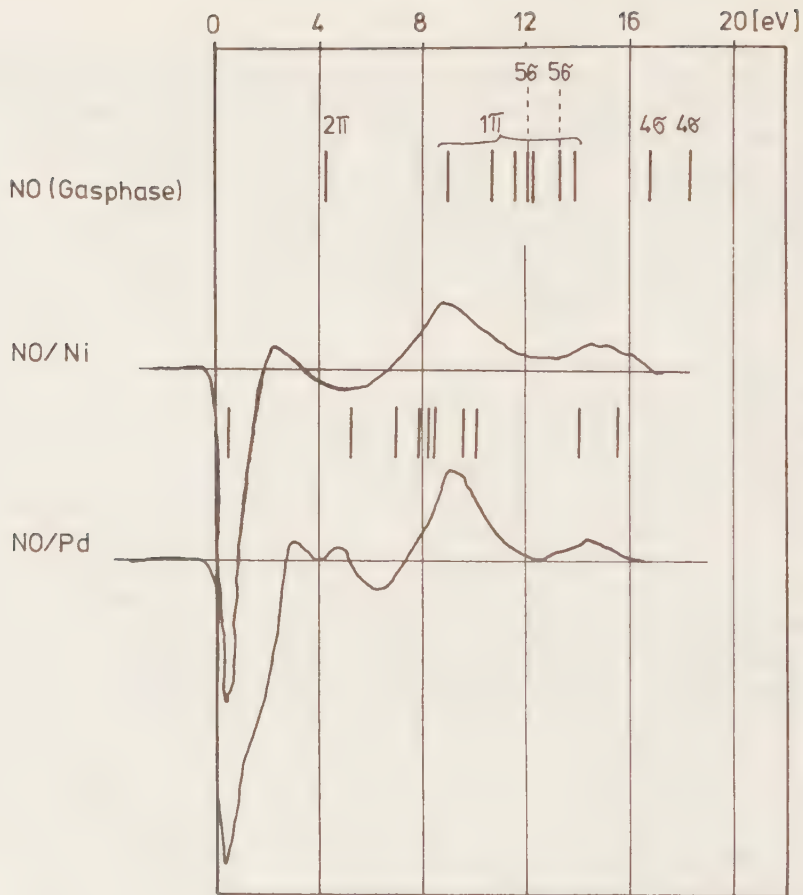


Abb.24: Ionisierungsenergien für chemisorbiertes NO

hierfür wird die Tatsache genommen, daß diese Struktur sich im UPS-Spektrum beim Übergang von Nickel zu Palladium um 1 eV verschiebt, während alle anderen Peaks ihre Lage nicht oder nur sehr viel geringfügiger verändern. Die Verschiebung erscheint auch plausibel, da das d-Band von Palladium breiter ist als das von Nickel.

c) Ergebnisse zur atomaren Chemisorption

1.) Wasserstoff

Ein grundlegender Beitrag zur Theorie der Chemisorption war die schon mehrfach erwähnte Arbeit von News⁹⁾ über die Adsorption von Wasserstoff auf den 3d-Metallen. Mit Hilfe des orthogonalen Andersonmodells wurde dabei der Fall betrachtet, daß das 1s-Orbital an das d-Band ankoppelt. Hieran anschließend haben verschiedene Autoren die Wasserstoffchemisorption auf Wolfram mit Hilfe des Andersonmodells diskutiert^{8,10,11,83)}, stets nur unter Berücksichtigung der 1s-d Kopplung.

Es existieren außerdem mehrere Cluster-Rechnungen zu diesem Thema, unter denen die Arbeit von Fassaert et.al.⁹⁰⁾ hervorragt. Die in dieser Publikation beschriebene ETH-Rechnung zum System H/Ni führt zu dem Ergebnis, daß die Chemisorptionsbindung wesentlich von dem sp-Band bestimmt wird. Im folgenden wird zunächst kurz das News-Modell (modifiziert natürlich durch die Berücksichtigung der Nichtorthogonalitätseffekte) untersucht. Unter Verwendung desselben Wertes für den Parameter B wie bei der molekularen Chemisorption werden dabei die Hoppingmatrixelemente ausgewertet und die Abhängigkeit der Adsorptionsenergie von der Flächenorientierung sowie die Variation über eine bestimmte Fläche berechnet. Es ergeben sich dabei qualitative Diskrepanzen zu den experimentell bekannten Tatsachen.

Daran anschließend werden die Ergebnisse einer Rechnung präsentiert, bei der die Basis durch Hinzunahme der unbesetzten 2s- und 2p-Orbitale auf dem Wasserstoffatom sowie des s-Bandes erweitert wurde. Es ergibt sich hierbei eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment.

Das Newns-Modell mit Überlapp

Dieses Modell wird durch den Hamiltonoperator (23) beschrieben. Die Zustandsdichte des d-Bandes wird in der vorliegenden Arbeit durch eine δ -Funktion approximiert, abweichend von ⁹⁾, wo eine semielliptische Form gewählt wurde. Da bei der Wasserstoffchemisorption der Fall der starken Kopplung mit abgespaltenen Zuständen vorliegt, tritt hierdurch keine qualitative Veränderung der Ergebnisse ein, was sofort aus Abb.6 klar ist. Das Nickel d-Band ist nur etwa 3 eV breit, so daß hierbei die Unterschiede noch wesentlich kleiner sind als in Abb.6, wo ein 10 eV breites Band zugrunde gelegt wurde.

Bei der Verwendung des gleichen Wertes für den Parameter B wie bei der molekularen Chemisorption ergibt sich für die Adsorptionsenergie auf Ni(111) ein Wert von nur 2 kcal/Mol im Gegensatz zum experimentellen Wert von 63 kcal/Mol⁸⁴⁾. (Die in den experimentellen Arbeiten angegebenen Werte entsprechen der Aktivierungsenergie für Desorption pro Mol H₂, sie sind also mit den theoretisch berechneten Werten unter Einbeziehung der Dissoziationsenergie von 103,22 kcal/Mol⁸⁵⁾ zu vergleichen.) Um die experimentelle Adsorptionsenergie zu verifizieren, muß B=0,814 gewählt werden. Dies weist darauf hin, daß die s-d Kopplung allein nicht die richtige Erklärung für die Wasserstoffchemisorptionsbindung liefern kann. Wenn die maximale Adsorptionsenergie auf der Ni(111)-Fläche an den experimentellen Wert angepaßt wird, ergibt sich eine Variation dieser Größe über der Oberfläche um 22 kcal/Mol oder 34%. Aus LEED-Untersuchungen ist aber bekannt, daß sich eine geordnete Struktur nur bei tiefen Temperaturen bildet, bei Raumtemperatur findet ungeordnete Adsorption statt.⁸⁶⁾ Daraus kann man abschätzen, daß die Energieunterschiede auf der Oberfläche kleiner als 3 kcal/Mol sein müssen. Der gleiche Wert von B resultiert in einer

Adsorptionsenergie von 100 kcal/Mol auf den (100)- und (110)-Flächen. Auch dies steht im krassen Widerspruch zum Experiment, bei dem etwa die gleichen Werte wie auf der (111)-Fläche gemessen wurden⁸⁴). Eine ähnliche Diskrepanz zum Experiment ergibt sich für die Metalle Kupfer und Palladium.

Angesichts der Tatsache, daß bei der molekularen Chemisorption die Theorie die Bedeckungs- und Flächenabhängigkeit der Adsorptionsenergie gut vorhersagen konnte, muß geschlossen werden, daß für die Wasserstoffchemisorption das gewählte Modell wesentliche Aspekte noch nicht enthält.

Erweitertes Modell

Bei dem nun zu beschreibenden, erweiterten Modell für die Wasserstoffchemisorption wurde für das sp-Band von Nickel die in Abb.8 dargestellte effektive Zustandsdichte angesetzt. Die 2s- und 2p-Orbitale des Wasserstoffs wurden ebenfalls berücksichtigt. Ihre energetische Lage wird mit 6 eV oberhalb des Vakuumniveaus angenommen. Dieser Wert liegt zwischen dem, der durch direkte Integration erhalten werden kann, und dem, der für das entsprechende negative Ion gefunden wird⁸⁷). Die Elektron-Elektron Abstoßung innerhalb und zwischen den 1s-, 2s-, 2p-Orbitalen wurde auf 10 eV festgesetzt, sämtliche Austauschintegrale Null gewählt. Eine differenziertere Wahl der Parameter ist nicht notwendig, da nur das Ionisierungspotential des 1s-Orbitals an das Experiment angepaßt werden muß. Die Coulombintegrale wurden auf Grund der zu erwartenden Abschirmungseffekte (vgl. die Diskussion auf Seite 13) kleiner gewählt als sie sich durch direkte Integration ergeben.

Konstruktion des Oberflächenmoleküls

Die effektive Zustandsdichte wird, wie bei der Behandlung der molekularen Chemisorption, durch sieben δ -Funktionen approximiert. Für das 1s-Orbital wird ein kleiner Überlapp

Tabelle 20

Adsorptionsenergien für das Newns-Modell mit Überlapp
in kcal/Mol ($B=0,814$)

	111	100	110
max. E_{ad}	63	100	95
min. E_{ad}	41	44	32

Tabelle 21

Adsorptionsenergien in kcal/Mol für H/Ni nach dem erweiterten
Modell

	111	100	110
Theorie	73	80,5	80
Experiment	63	63	62
Ref. für Exp.	84)	84)	84)



Abb. 25: Ionisierungsenergien für H/Ni

mit dem s-Band berücksichtigt; die 2p-Orbitale koppeln nur mit dem d-Band. Die schwache Kopplung des 1s-Orbitals an das d-Band wurde bei diesem erweiterten Modell nicht explizit berechnet. Die Gründe sind analog zu denen, die auf Seite 94 für die 5d-3d Kopplung im Falle der CO-Chemisorption erläutert wurden.

Für die 2s-Wellenfunktionen darf nicht einfach ein Slater-orbital benutzt werden, dieses muß vielmehr noch bezüglich des $|1s\rangle$ orthogonalisiert werden. Führt man dies für einen Slaterexponenten $\zeta=1,5$ (vgl. IVa4.) durch und berechnet dann den Überlapp mit den Metallwellenfunktionen, so sind die resultierenden Werte so klein, daß das $|2s\rangle$ ohne weiteres vernachlässigt werden kann. Wählt man andererseits den Slaterexponenten so, daß das $|2s\rangle$ sich wesentlich vom $|1s\rangle$ unterscheidet, so resultiert aus der Betrachtung in IVa4.), daß das 2s-Orbital die Chemisorptionsbindung nicht wesentlich beeinflussen kann.

Adsorption auf Nickel

Tabelle 21 zeigt die maximalen Adsorptionsenergien auf den drei dichtest gepackten Flächen, wie sie sich mit dem aus der CO-Chemisorption bestimmten Wert des Parameters B errechnen. Die theoretischen Zahlenwerte liegen in der gleichen Größenordnung wie die experimentell bestimmten. Beim Experiment ergab sich, daß die Adsorptionsenergie auf der (110)-Fläche geringfügig kleiner ist als auf den (111)- und (100)-Flächen. Dies steht soweit Messungen vorhanden sind, im Gegensatz zu allen anderen in der vorliegenden Arbeit behandelten Chemisorptionssystemen. Es ist deshalb erfreulich, daß das entwickelte theoretische Modell für die (110)-Fläche einen etwas geringeren Wert als für die (100)-Fläche vorherzusagt. Charakteristisch für dieses Chemisorptionssystem ist der starke Einfluß der Kopplung des 1s-Orbitals an das s-Band. Diese Wechselwirkung liefert bereits eine Bindungs-

energie von 56 kcal/Mol.

Das Einelektronenspektrum ist in Abb.25 im Vergleich zu einem Photoelektronenspektrum der (111)-Fläche gezeigt. Auf die Problematik der Interpretation nach Koopman's Theorem ist bereits hingewiesen worden. Gerade deswegen erscheint die Übereinstimmung bemerkenswert. Die im Spektrum zu erkennenden Peaks dicht unterhalb des Fermi-niveaus wären demnach als aus dem d-Band abgespaltene Zustände zu interpretieren, die auch mit ihrer geringen Breite in Einklang mit der vorliegenden Theorie stehen würde. Das theoretische Modell sagt nur einen abgespaltenen Zustand vorher. Dies liegt jedoch an der speziellen Wahl des Oberflächenmoleküls, die für die vier Adorbitale ($1s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$) nur einen aus dem d-Band herausgelösten Zustand vorsieht. In IIc) wurde aber erläutert, daß i.a. mehrere isolierte Zustände zu betrachten sind, die dann natürlich auch energetisch verschieden weit vom Band abspalten können. (Zu den Schwierigkeiten bei der Konstruktion des Oberflächenmoleküls vgl. die Bemerkung auf Seite 94).

Die Struktur 7 eV unterhalb E_F wird mit dem vom $1s$ -Orbital abgeleiteten Zustand identifiziert. Zur Erklärung der Breite müssen physikalische Phänomene verantwortlich gemacht werden, die in dieser Modelltheorie nicht enthalten sind³⁴).

Die Energieprofile sind in den Abbildungen 26, 27, 28 dargestellt. Bei diesen Zeichnungen wurde eine neue Anpassung vorgenommen, so daß die maximale Bindungsenergie auf der (100)-Fläche dem experimentellen Wert von 63 kcal/Mol entspricht. Man erkennt, daß auf der (111)-Fläche die Adsorptionsenergie um weniger als 3 kcal/Mol schwankt; dasselbe gilt für H/Ni (100). Die Ursache ist die geringe Wechselwirkung des d-Bandes mit dem adsorbierten Wasserstoffatom. Eine solche kleine Variation muß auch vom Experiment her gefordert werden. Bei Raumtemperatur treten in LEED-Untersuchungen keine Zusatzreflexe auf.

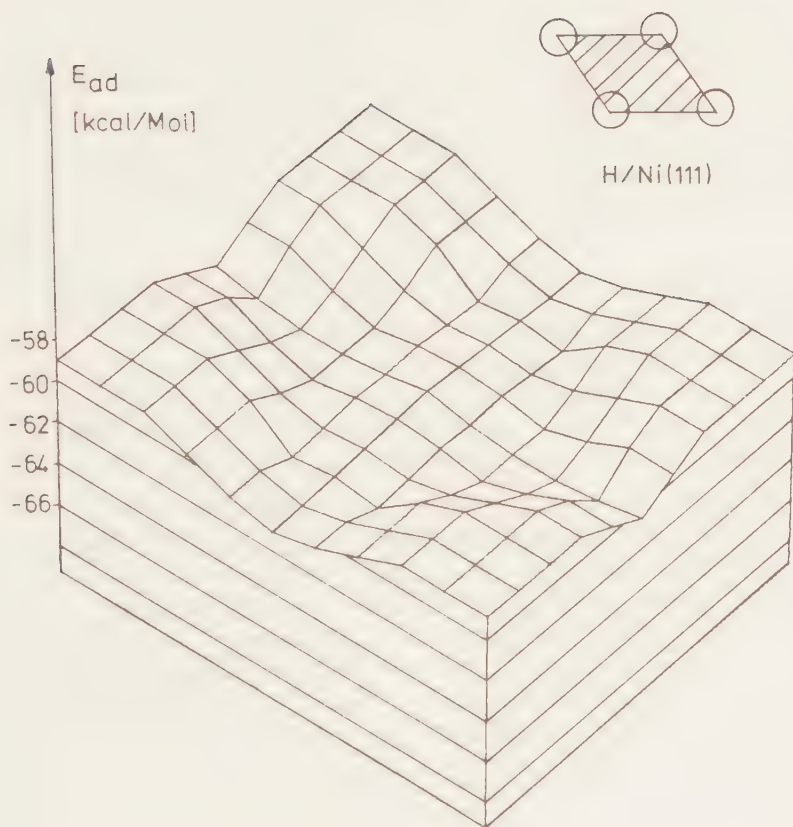


Abb.26: Energieprofil für H/Ni(111)

Auf Grund von Messungen der LEED-Intensitäten ist sogar gesichert, daß ungeordnete Adsorption vorliegt ^{86,88}). Auf der (111)-Fläche wird jedoch bei tiefen Temperaturen eine Struktur beobachtet ⁸⁹). Thermische Desorptionsmessungen ergeben auf dieser Fläche zwei Chemisorptionszustände, die energetisch um 3 kcal/Mol differieren ^{84,88,89}). Die experimentell bestimmte Abhängigkeit der Adsorptionsenergie vom Bedeckungsgrad zeigt für beide Flächen bei mittleren Belegungen eine Stufe von 2 kcal/Mol. Alle diese Befunde weisen auf eine energetische Strukturierung der Oberfläche von der gleichen Größenordnung wie sie hier berechnet wurde.

Das Energieprofil der (110)-Fläche zeigt eine etwas stärkere Variation. Man findet wieder die geringen Schwankungen in der [10]-Richtung. Das Maximum in der Mitte der Elementarzelle ist nicht auf den eingeführten hardcore von 1 Å zurückzuführen, sondern darauf, daß der Überlapp des p_z -H-Orbitals mit dem d_{z^2} -Ni-Orbital bei kleinen Abständen das Vorzeichen wechselt. Auf dieser Fläche ist schon bei Raumtemperatur eine geordnete Adsorption gefunden worden ^{84,88}). Bei kleinen Belegungen zeigt das LEED-Beugungsbild Streifen in der [10]-Richtung, die darauf hinweisen, daß die adsorbierten Wasserstoffatome in dieser Richtung nicht geordnet sind. Im Experiment zeigt diese Fläche noch einige Besonderheiten, die aber auf die Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Atomen zurückführen sind und deshalb von diesem Modell nicht erfaßt werden können.

Kupfer

Die theoretischen Ergebnisse für die Wasserstoffadsorption auf Kupfer sind sehr ähnlich zu den gerade für Nickel besprochenen Resultaten. Die effektive Zustandsdichte wurde auf Grund von Tabelle 5 ermittelt, B hat denselben Wert, der auf Seite 96 angegeben ist. Tabelle 22 zeigt, daß die Adsorptionsenergien

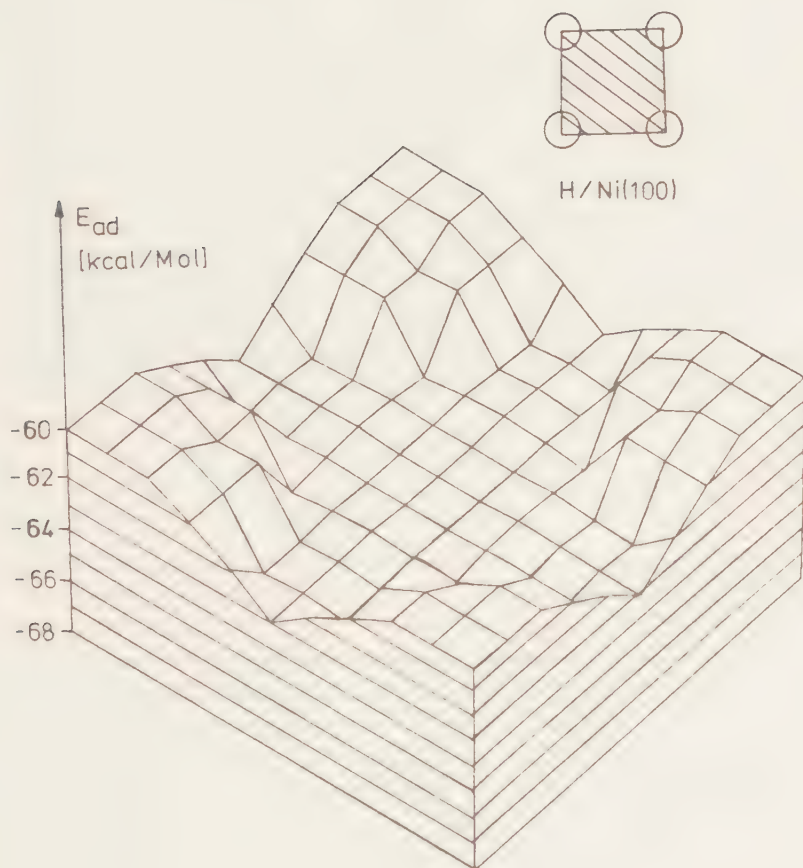


Abb.27: Energieprofil für $H/Ni(100)$

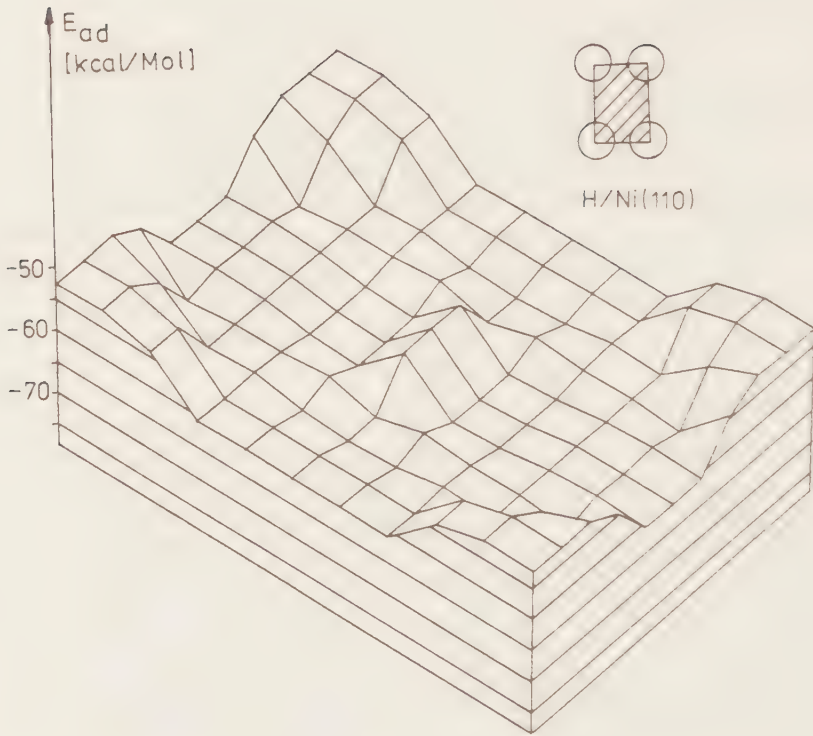


Abb.22: Energieprofil für H/Ni(110)

Tabelle 22

Adsorptionsenergien für H/Cu in kcal/Mol

	111	100	110
Theorie	61	80,5	82
Experiment		57	
Ref. für exp.		70)	

in der gleichen Größenordnung liegen wie bei H/Ni in Übereinstimmung mit den experimentellen Werten für polykristalline Filme⁷⁰⁾. Die etwas schwächere p-d Wechselwirkung wird durch eine stärkere 1s-4s Kopplung kompensiert.

Das hiergefundene Ergebnis, daß die Wasserstoffchemisorption auf Nickel und Kupfer wesentlich von der Wechselwirkung des 1s-Orbitals mit dem s-Band bestimmt wird, steht in qualitativer Übereinstimmung mit den ETH-Rechnungen von Fassaert et.al.⁹⁰⁾. In dieser Arbeit wurde ebenfalls gefunden, daß die Richtung der d-Orbitale der Oberflächenatome durch das adsorbierte Teilchen festgelegt wird und nicht durch das Kristallfeld. Im Gegensatz zu den Resultaten der vorliegenden Arbeit ergab sich jedoch die Adsorptionsenergie auf der (110)-Fläche deutlich größer als auf den beiden anderen Flächen. Ebenfalls differiert der energetisch günstigste Ort, der nach Fassaert et.al. direkt über einem Metallatom liegt.

Palladium

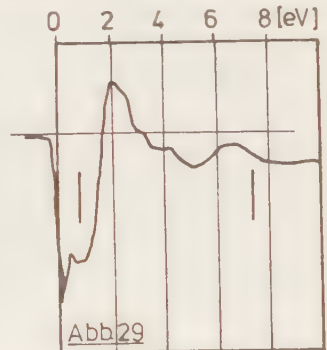
Im Falle der Wasserstoffchemisorption auf Palladium ergibt die Theorie einen deutlich schwächeren Einfluß der Kopplung des 1s-Orbitals an das s-Band als bei Nickel und Kupfer. Um den Grund einzusehen, muß man sich an die in 11e) gegebene Diskussion erinnern. Dort wurde angegeben, daß die Coulombwechselwirkung über die effektiven Besetzungszahlen einen entscheidenden Beitrag zur Gesamtenergie liefern kann. Im vorliegenden Fall ergibt der Term $U_{1s} (1 + \Delta n_s) \Delta n_s$ über 50% der Energieabsenkung. Da $\Delta n_s \ll 1$ ist, wird die Energieabsenkung entscheidend durch die Größe Δn_s bestimmt, d.h., durch den "effektiven Elektronenübergang" in das unbesetzte 1s-Spin-orbital. Dieser Elektronenübergang kann aber nur dadurch zustande kommen, daß das betrachtete Orbital mit den Metallwellenfunktionen mischt. Ein Blick auf Abb.8 ergibt, daß die effektive Zustandsdichte des 1s-Orbitals für Palla-

dium zu einem großen Teil oberhalb des Fermi-niveaus gelegen ist; der besetzte Teil ist jedenfalls deutlich kleiner als für Nickel. Man bekommt deshalb für Palladium eine wesentlich geringere Energieabsenkung (27 kcal/Mol) als für Nickel, obwohl das Integral über die effektive Zustandsdichte in beiden Fällen etwa den gleichen Wert ergibt. Tabelle 23 zeigt, daß auf diese Weise die alte Reihenfolge ($E_{ad}(110) > E_{ad}(100) > E_{ad}(111)$) wieder deutlich ausgeprägt ist, in qualitativer Übereinstimmung mit dem Experiment⁹¹⁾.

Tabelle 23

Adsorptionsenergien für H/Pd in kcal/Mol

	111	100	110
Theorie	68	72	75
Experiment	62		64
Ref. für Exp.	91)		91)



Das Einelektronenspektrum (Abb. 29) weist gegenüber Nickel keine merklichen Unterschiede auf, was mit dem experimentellen UPS-Spektrum in Einklang steht.

Die Energieprofile (Abb. 30, 31, 32) sind in der Art der Strukturierung ebenfalls ähnlich den Verhältnissen beim Nickel. Die Variation der Energie ist jedoch auf jeder Fläche deutlich größer, was natürlich auf den relativ größeren Einfluß der p-d Kopplung zurückzuführen ist. Dies korreliert insofern gut mit experimentellen Ergebnissen, als die Messung der LEED-Intensitäten für die (111)-Fläche auf eine geordnete (1x1)-Struktur (bei Raumtemperatur) schließen läßt, während, wie schon erwähnt, auf Ni(111) unter gleichen Bedingungen lediglich ungeordnete Adsorption festgestellt wurde.

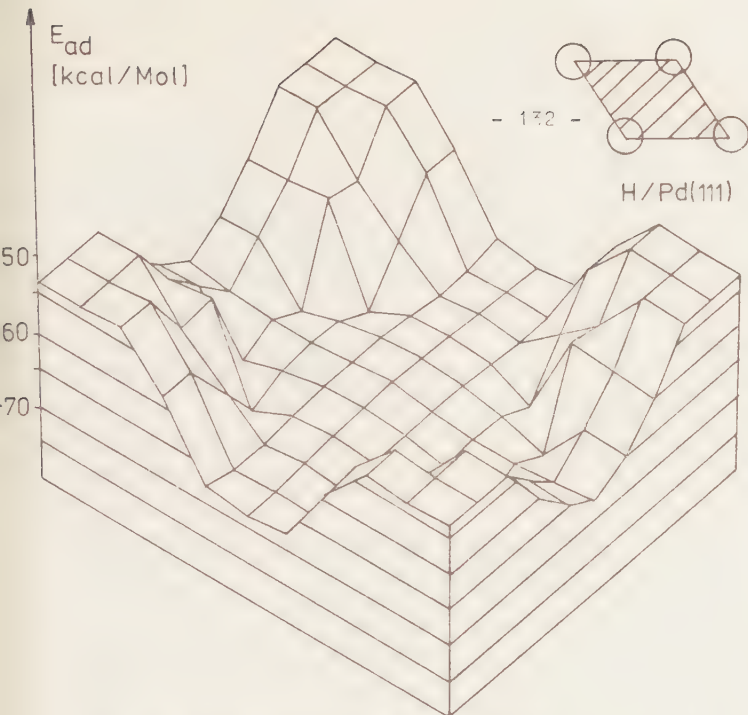
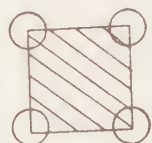


Abb. 30: Energieprofil für $H/Pd(111)$



$H/Pd(100)$

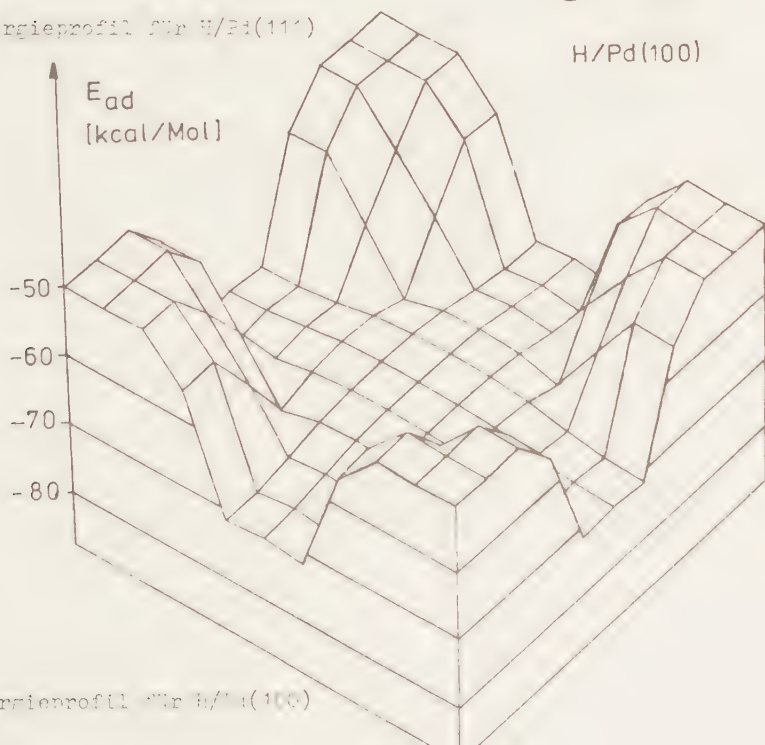


Abb. 31: Energieprofil für $H/Pd(100)$

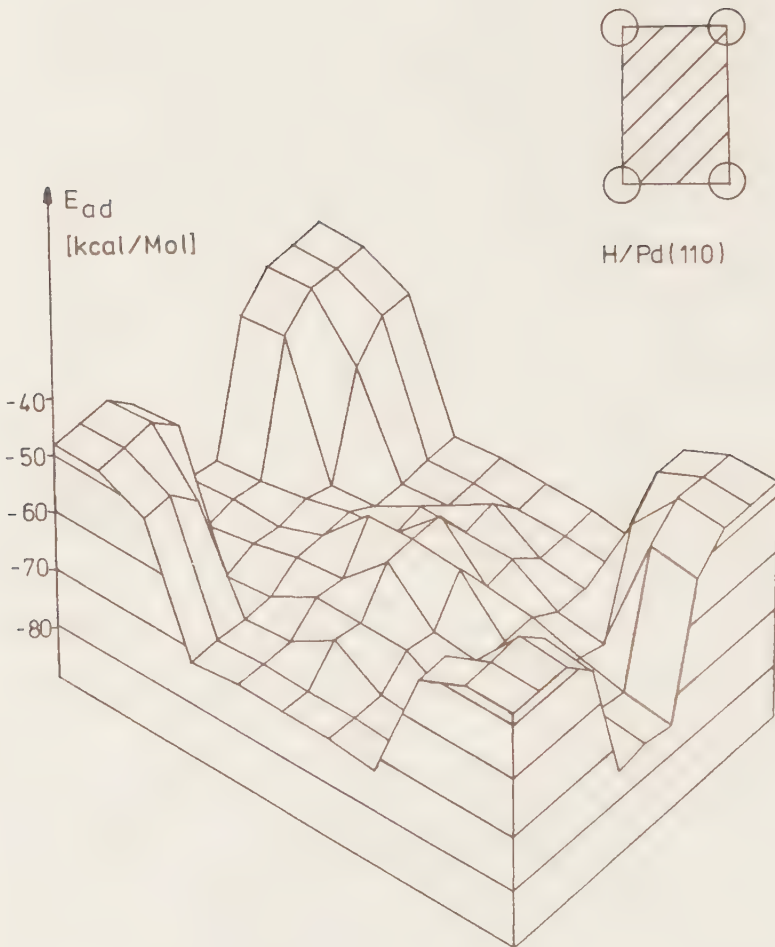


Abb. 32: Energieprofil für H/Pd(110)

2.) Sauerstoff

Die Chemisorption von Sauerstoff auf Nickel, Kupfer und Palladium ist schon relativ früh Gegenstand sorgfältiger, experimenteller Untersuchungen gewesen⁹²⁾. Demgegenüber ist die Anzahl der bemerkenswerten theoretischen Arbeiten klein. Das Andersonmodell ist nur zu grob qualitativen Erwägungen herangezogen worden⁹³⁾. Es existiert eine erfolgreiche SCF-X α Clusterrechnung für Nickeloxid⁹⁴⁾. In jüngster Zeit ist diese Methode auch zur Berechnung der Sauerstoffchemisorption herangezogen worden⁹⁵⁾.

Oberflächenmolekül und Parametrisierung

Außer der Wechselwirkung der 2s-Elektronen mit dem s-Band wurde noch die Kopplung der 2p-Orbitale an das d-Band berücksichtigt. Tabelle 24 zeigt die Coulomb- und Austauschmatrizen, die schon in IIa1.) zum Teil diskutiert wurden.

Tabelle 24

Coulombmatrix (eV):

	2p _x	2p _y	2p _z	2s
2p _x	18,19	16,62	16,62	15,0
2p _y		18,19	16,62	15,0
2p _z			18,19	15,0
2s				15,0

Austauschmatrix (eV):

	2p _x	2p _y	2p _z	2s
2p _x		1,66	1,66	3,0
2p _y			1,66	3,0
2p _z				3,0
2s				

Das neutrale Sauerstoffatom enthält vier p-Elektronen. Der Grundzustand ist nach der Hundschen Regel ein Triplettzustand. Dies bedingt, daß drei verschiedene Ionisierungsenergien existieren, die im Einelektronenbild als Entfernung eines p-Elektrons interpretiert werden müssen. Aus UV-spektroskopischen Daten ergeben sie sich zu $E_1=13,618$ eV, $E_2=16,93$ eV, $E_3=18,5$ eV⁹⁶⁾. Abb.33 zeigt die entsprechende Zuordnung.

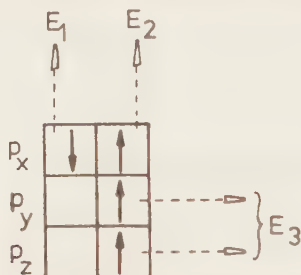


Abb.33: Zuordnung der Ionisierungsenergien des Sauerstoffatoms

Die Anregungsenergie in den niedrigsten Singlettzustand beträgt 4,18 eV. Wie sich zeigen wird, bleibt bei der Bildung der Chemisorptionsbindung der paramagnetische Charakter des Sauerstoffatoms erhalten.

Chemisorption auf Nickel und Kupfer

Die Wechselwirkung der Sauerstoff 2s-Elektronen mit dem s-Band von Nickel ergibt eine Energieabsenkung von 28 kcal/Mol. Bei Berücksichtigung der p-d Kopplung im Rahmen der bisherigen Parametrisierung resultieren die Adsorptionsenergien:

$E_{ad}(111)=49$ kcal/Mol; $E_{ad}(100)=55$ kcal/Mol; $E_{ad}(110)=54$ kcal/Mol.

Dies würde bedeuten, daß Sauerstoff nicht chemisorbiert, da $2E_{ad}=110$ kcal/Mol kleiner wäre als die Dissoziationsenergie von O_2 (120 kcal/Mol). Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zum Experiment, das eine Adsorptionsenergie von ca. 120 kcal/Mol ergibt⁹⁷⁾. Durch Wahl einer anderen Coulombmatrix kann die berechnete Adsorptionsenergie um etwa 20 kcal/Mol vergrößert

werden. Es wurde aber davon abgesehen, da die angegebene Parametrisierung gute Übereinstimmung für das System O/Pd ergibt.

Die Rechnungen für Sauerstoffchemisorption auf Kupfer ergeben fast identische Ergebnisse wie für Nickel. Bemerkenswerterweise zeigt das Einelektronenspektrum gute Übereinstimmung mit der Energieverteilung der Photoelektronen, die von sauerstoffbedeckten Nickel- und Kupferflächen emittiert werden (Abb.34). Der auf Nickeloberflächen beobachtete Peak bei 5,6 eV unterhalb des Fermi-niveaus sollte demnach aus drei Peaks zusammengesetzt sein, die den drei p-Elektronen mit parallelen Spinorientierungen entsprechen. Es wird noch ein Chemisorptionsniveau dicht unterhalb des Fermi-niveaus vorhergesagt, das wahrscheinlich wegen der hohen d-Zustandsdichte im UPS-Spektrum nicht beobachtet wird. Bei Kupfer resultiert dessen Lage jedoch oberhalb des d-Bandes. Wie Abb.34 zeigt, ist im UPS-Differenzspektrum an der entsprechenden Stelle auch eine zusätzliche Emission zu erkennen. Beim Kupferspektrum ist noch zusätzlich die berechnete energetische Lage des vom 3d-Band durch Wechselwirkung mit den tiefergelegenen Sauerstoff-2p-Orbitalen abgespaltenen Zustandes eingezeichnet. Auch dieser Zustand kann zu der Intensität des im UPS-Spektrum zu erkennenden Peaks oberhalb des d-Bandes beitragen.

Die Energieprofile der (111)- und (110)-Flächen sind nicht abgebildet. Sie ergeben qualitativ dieselbe Strukturierung wie bei allen anderen Chemisorptionssystemen. Einen bestätigenden Hinweis vom Experiment gibt es für die (110)-Flächen von Nickel und Kupfer, wo für geringe Belegung wieder in [10]-Richtung ungeordnete Adsorption vorliegt⁹²⁾.

Das Energieprofil für O/Ni(100) ist in Abb.35 dargestellt. Hier ist durch quantitative XPS-Analysen^{2a)} die Position des chemisorbierten Sauerstoffatoms in der Mitte zwischen vier Nickelatomen sichergestellt. Das berechnete Profil

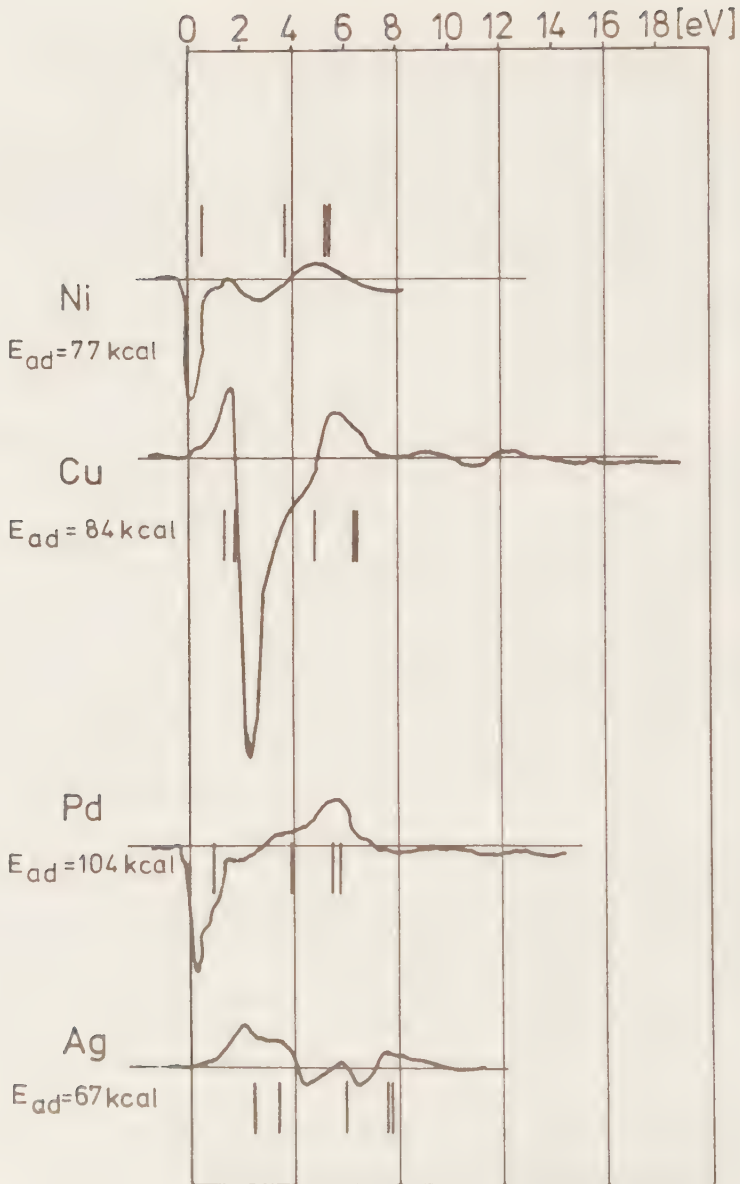


Abb. 34: Rinelektronenspektrum für chemisorbierten Kohlenstoff

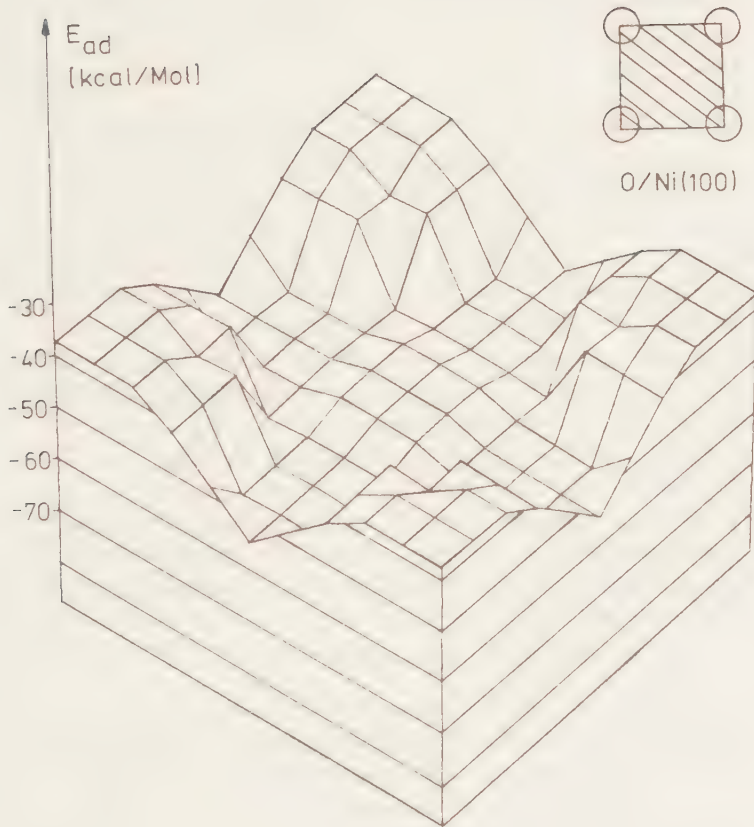


Abb. 35: Energieprofil für $O/Ni(100)$

schließt diese Position nicht aus, die Brückenlage ist aber energetisch praktisch äquivalent. Es ist zu bedenken, daß durch die indirekte Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen noch Heterogenitäten induziert werden können, die die Position des Adteilchens beeinflussen. Effekte dieser Art sind von Grimley⁹⁸⁾ und Einstein/Schrieffer⁹⁹⁾ theoretisch behandelt worden.

Der Abstand des Sauerstoffatoms über der Metalloberfläche ergibt sich nach der Auswertung der LEED-Intensitäten zu etwa $0,9 \text{ \AA}$. Das vorliegende Chemisorptionsmodell legt nach dem in IVa6.) beschriebenen empirischen Vorgehen auf der (100)-Fläche einen Abstand von $0,3 \text{ \AA}$ zu Grunde. Aber auch auf den beiden anderen Flächen, auf denen das Energieminimum explizit aufgesucht wird, ergibt sich für Adsorption in der Mitte der Elementarzelle die Position des Adteilchens generell direkt in der ersten Schicht der Metallatome. Bei Adsorption in Brückenlage dringt das Adteilchen bis zu $0,8 \text{ \AA}$ in die Metalloberfläche ein, während bei Chemisorption über einem Metallatom der Abstand zur Oberfläche größer als $1 \text{ \AA}$ ist. Es ist natürlich denkbar, daß man andere Abstände erhalten würde, falls es gelänge, die Abstoßung der Ionenrümpfe in vernünftiger Weise in das vorliegende Modell einzubeziehen.

Chemisorption auf Palladium und Silber

Für Sauerstoffchemisorption liegen die Verhältnisse in einer Hinsicht umgekehrt wie bei der Wasserstoffchemisorption. Der Überlapp des $2s$ -Orbitals mit dem s -Band ergibt nämlich für Palladium einen größeren Energiebeitrag als für Nickel. Der Grund liegt darin, daß das Sauerstoff $2s$ -Orbital, im Gegensatz zum Wasserstoff $1s$ -Orbital, für beide Spinorientierungen besetzt ist. Eine Energieabsenkung kommt deshalb durch Elektronenübergang zum Metall zustande, der proportional ist zur effektiven Zustandsdichte der unbesetzten Metallwellenfunktionen. Dieser Energiegewinn tritt zusätzlich auf zu dem, der durch die Coulombabstoßung bedingt ist und

der für Nickel sogar etwas größer ist als für Palladium. Die 2s-5s Kopplung ergibt für Pd einen Beitrag von 45 kcal/Mol. Wenn nun die p.d Kopplung "angeschaltet" wird, so resultieren die in Tabelle 25 angegebenen Werte, die in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment stehen.

Tabelle 25

Adsorptionsenergien in kcal/Mol

	111	100	110	
Theorie	81	83	90	
Experiment	90	90	100	O/Pd
Ref. für Exp.	100)	100)	101)	
Theorie	68	65	67	
Experiment	74			O/Ag
Ref. für Exp.	102)			

Die Verhältnisse auf der (110)-Fläche sind aus Abb.36 zu ersehen. Das UPS-Spektrum steht in fast vollkommener Übereinstimmung mit den berechneten Einelektronenenergien, zumal der Peak bei 6 eV im Gegensatz zu Nickel noch eine deutliche Schulter bei 4 eV erkennen läßt.

In Abb.37 ist das Energieprofil für O/Pd(110) angegeben, das die auch bei allen anderen Chemisorptions-systemen gefundene Art der Strukturierung zeigt.

Bei Behandlung des Systems O/Ag wurde die effektive Zustandsdichte für das 2s-Orbital gemäß Tabelle 5 bestimmt (ein etwas anderes Vorgehen als bei O/Pd). Die resultierenden Adsorptionsenergien sind in Tabelle 25 enthalten. Interessant ist das in Abb.34 gezeigte Einelektronenspektrum. Das experimentelle UPS-Spektrum weist zwei Peaks oberhalb des bei Silber voll-

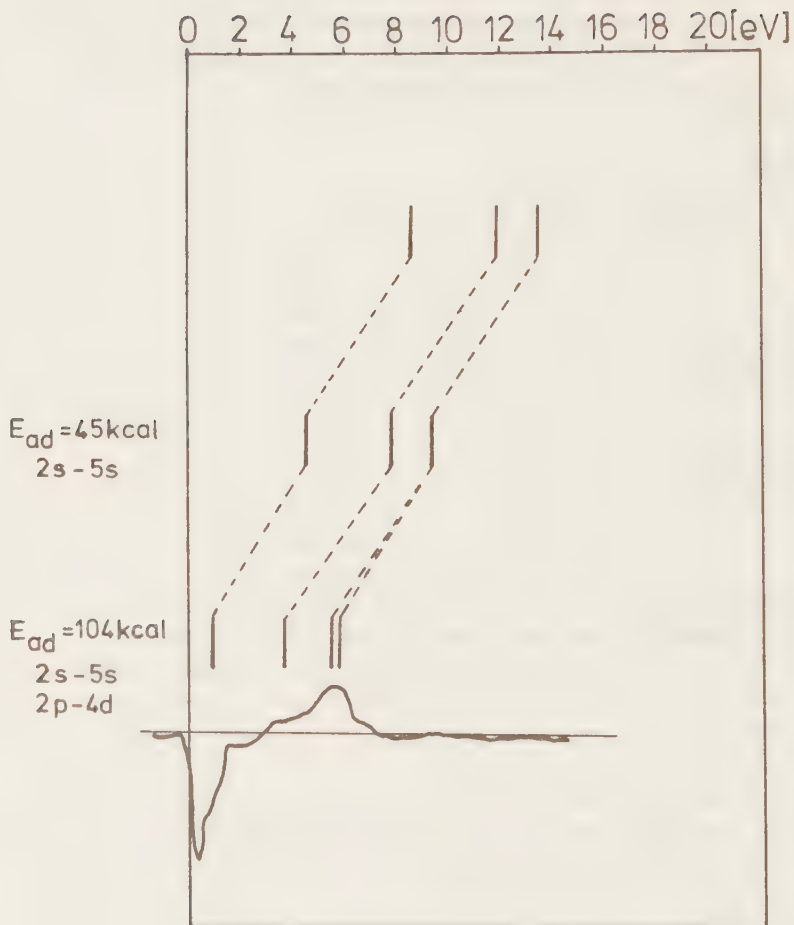


Abb.36: Ionisierungsenergien für O/Pd

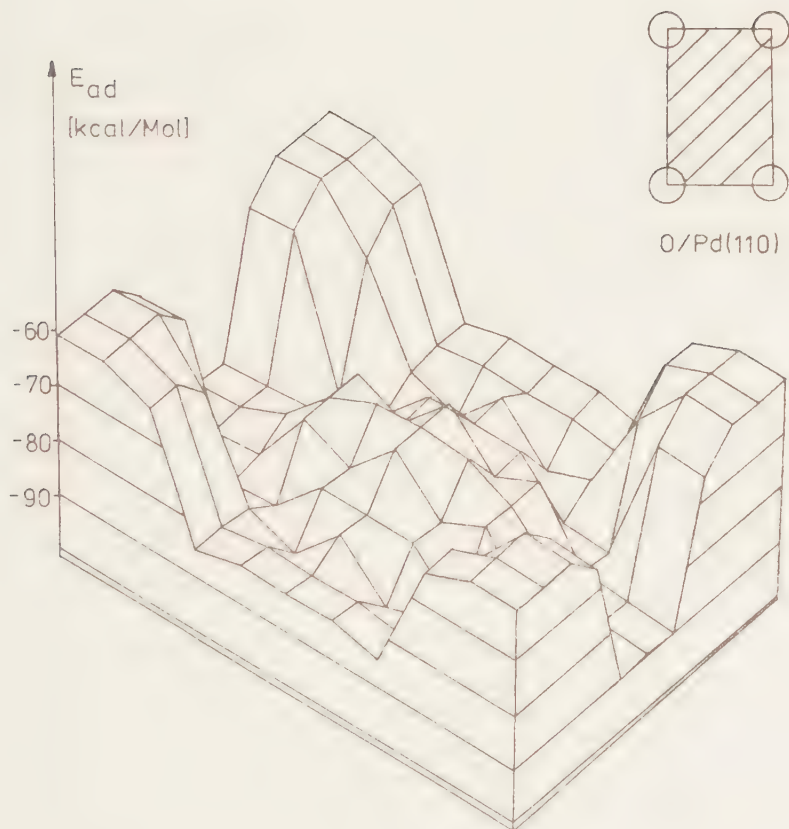


Abb. 27: Energieprofil, O/Pd(110)

besetzten 4d-Bandes auf. Nach den hier durchgeführten Rechnungen ist der oberste Peak einem O-2p-Zustand zuzuordnen, während die direkt darunterliegende Struktur von einem aus dem d-Band abgespaltenen Zustand herrühren könnte.

V. Zusammenfassung

Ausgehend von dem physikalischen Grundgedanken des Andersonmodells wurde eine Modelltheorie für die Chemisorption auf Übergangsmetallen entwickelt.

Der Formalismus gestattet die Berücksichtigung mehrerer Orbitale auf dem adsorbierten Teilchen sowie des d- und des s-Bandes bei der Beschreibung der elektronischen Eigenschaften des Metalles. Die Hoppingmatrixelemente werden durch die Wolfsberg-Helmholz Näherung approximiert und deren Auswertung so auf die Berechnung der Überlappmatrixelemente zurückgeführt. Zur Bestimmung der letztgenannten Größen wird das s-Band des Metalles durch ein dreidimensional unendliches, freies Elektronengas angenähert. Bei der Berechnung des Überlapps mit den Wellenfunktionen des d-Bandes wird ein Faktor B eingeführt, der der einzige Parameter ist, der an Daten aus Chemisorptionsexperimenten angepaßt werden muß. In diesem Zusammenhang wird der Begriff der effektiven Zustandsdichte definiert; es gelingt, den Einfluß eines breiten Energiebandes durch Aufspalten in wenige entartete Bänder gut zu simulieren. Dieses Modell zeigt auch qualitative Unterschiede zum ursprünglichen orthogonalen Andersonmodell.

Im numerischen Teil wurden u.a. Adsorptionsenergien für verschiedene Adsorbate auf einer bestimmten Metalloberfläche berechnet. Tabelle 26 bringt die Werte im Vergleich für die Ni(111)- und Pd(111)-Flächen. Die Theorie verlangt die Anpassung an den experimentellen Wert nur für ein Adsorbat (es wurde CO gewählt). Für die anderen Chemisorptionssysteme handelt es sich dann um echte Vorhersagen. Der experimentell gefundene Trend wird für die Pd(111)-Fläche von den Rechnungen vollkommen richtig wiedergegeben. Bei der Ni(111)-Fläche fällt lediglich die berechnete Adsorptionsenergie für Sauerstoff heraus.

Tabelle 26

Adsorptionsenergien in kcal/Mol

	Pd(111)		Ni(111)	
	Theorie	Exp.	Theorie	Exp.
CO	34 (angepaßt)	34	26 (angepaßt)	26
N ₂	20		13	7
NO	32	30	21	25
H	68	62	73	63
O	81	90	49	120

Die durchgeführten Modellrechnungen bestätigen eine wesentliche Erkenntnis, die aus der experimentellen Untersuchung verschiedener Chemisorptionssysteme resultiert: Der strukturelle Faktor ist von geringer Bedeutung. Darunter ist zu verstehen, daß sich die Eigenschaften bei Änderung der Flächenorientierung nur wenig ändern. So findet man im allgemeinen eine Variation der Adsorptionsenergie um weniger als 15%. Dies ergibt auch die Theorie und ist dadurch zu verstehen, daß die Adsorbat-Metall Wechselwirkung relativ weitreichend ist. Die Reichweite kann abgeschätzt werden, wenn man den Überlapp nach der in IIIc) beschriebenen Methode berechnet. Im Falle des s-Bandes findet man, daß etwa 30 bis 50 Metallatome zur Bindung beitragen. Bei dem d-Band mit seinen stärker kontrahierten Wannierfunktionen sind es 10 bis 15 Oberflächenatome. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund bei der CO-Adsorption auf Pd/Ag-Legierungen¹⁰³⁾. Dort beobachtet man schon bei Legierungen mit kleinem Silbergehalt eine starke Abnahme der Bindungsenergie mit dem Bedeckungsgrad. Nach den neueren Erkenntnissen über die elektronischen Eigenschaften von Legierungen gilt für die d-Elektronen das rigid-band Modell nicht, vielmehr ist es nach wie vor sinnvoll, zwischen d-Elektronen zu unterscheiden, die auf einem Ag- oder Pd-Atom

lokalisiert sind. Da nach der Theorie bei der CO-Chemisorption auf Pd 70 bis 80% der Bindungsenergie durch Wechselwirkung mit dem d-Band zustande kommt, ist die starke Abnahme von E_{ad} mit dem Bedeckungsgrad zu erwarten ($E_{ad}(CO/Ag) \leq 10$ kcal/Mol).

Mit Ausnahme des Systems H/Ni ist bei experimentellen Untersuchungen für die in der vorliegenden Arbeit theoretisch behandelten Adsorptionsverbindungen stets die Reihenfolge $E_{ad}(110) > E_{ad}(100) > E_{ad}(111)$ gefunden worden. Dies konnte mit Hilfe der durchgeführten Rechnungen verifiziert werden durch die folgenden Annahmen: Bei der (110)-Fläche sind die d-Orbitale der Metallatome der zwei obersten Schichten gleichwertig bei der Bindung beteiligt. Bei der (111)-Fläche hingegen ist nur die erste oberste Schicht betroffen. Für die (100)-Fläche muß der Einfluß der zweiten Schicht durch ein empirisches Vorgehen geschwächt werden. Die Umkehrung der Reihenfolge bei H/Ni konnte durch die ausgezeichnete Rolle des s-Bandes gerade bei diesem System verstanden werden. Die Wechselwirkung mit dem freien Elektronengas liefert hier 90% der Bindungsenergie.

Um die Variation der Bindungsenergie bei Verschiebung des Adteilchens parallel zur Oberfläche abzuschätzen, wurden Energieprofile berechnet. Sehr zuverlässige Strukturmodelle stehen auf Grund von experimentellen LEED-Untersuchungen für die Systeme CO/Ni und CO/Pd zur Verfügung. Sie stehen in Einklang mit den berechneten Profilen.

Die Änderung der Austrittsarbeit bei Chemisorption spielt für experimentelle Untersuchungen eine wichtige Rolle. Eine Berechnung dieser Größe ist allerdings sehr problematisch und wurde in den vorausgegangenen Abschnitten auch nicht durchgeführt. Die nach Mulliken¹⁰⁴⁾ berechnete Ladungsänderung Δq auf dem Adteilchen ergibt keine allgemeingültige, einfache Systematik. Erstaunlicherweise ergeben sich relativ kleine Werte für Δq . Dies ist bedingt durch die grundlegenden

Eigenschaften des vorliegenden Modells, wie sie in IIe) beschrieben wurden. Die Reduktion des Ladungsüberganges beruht zu einem großen Teil auf der speziellen Form der Wolfsberg-Helmholz Näherung. Auch aus diesem Grunde erscheint ein Vergleich mit dem Experiment problematisch.

Fast vollkommen unabhängig von der Flächenorientierung ist die energetische Lage der Chemisorptionsniveaus. Dies kann sowohl aus UPS-Experimenten als auch aus Energieverlustmessungen entnommen werden. Die durchgeführten Modellrechnungen zeigen dasselbe Ergebnis. Die Einelektronenenergien unterscheiden sich so wenig, daß im vorausgegangenen Abschnitt stets nur ein Spektrum gezeigt wurde, meistens sogar ohne Angabe der Fläche. Die Theorie sagt im Einklang mit dem Experiment eine Verringerung der Ionisierungsenergien von 2 bis 5 eV voraus. Bei der Interpretation dieses experimentellen Befundes wurde in der Literatur hieraus oft auf einen großen Elektronenübergang auf das Adteilchen geschlossen. Im Falle der Sauerstoffchemisorption verursachte dies Probleme, weil andererseits die geringe Änderung der Austrittsarbeit nur auf einen kleinen Elektronenübergang hinzuweisen schien. Die Modellrechnungen offenbaren, daß eine solch rein elektrostatische Interpretation der UPS-Spektren nicht zulässig ist. Auch wenn das Adteilchen im Mullikenschen Sinne neutral bleibt, ist eine Verschiebung der UPS-Peaks um mehrere Elektronenvolt durchaus möglich.

Für eine Reihe der hier interessierenden Chemisorptions-systeme sind in den letzten Jahren Energieverlustmessungen^{105,88)} durchgeführt worden. Bei allen untersuchten Adsorbaten ergab sich dabei stets ein Verlust im Energiebereich zwischen 13 und 15 eV. Tabelle 27 deutet an, daß man diesen typischen Chemisorptionsverlust deuten könnte als Anregung eines Elektrons aus dem d-Band in die unbesetzten Chemisorptions-orbitale mit p- bzw. π -Charakter. Die angegebenen theoretischen Werte sind die Differenzen der berechneten Einelektronen-

Tabelle 27

Anregungsenergien in unbesetzte 2p- bzw. 2π-Orbitale in eV

	Nickel		Palladium	
	Theorie	Exp.	Theorie	Exp.
CO	17	14	17	14
N ₂	15		15	
NO	15		15	
H	18	15	16	
O	17	15	15	

energien. Nach den Ausführungen in IVa4.) (vgl. Seite 83) ist aber zu erwarten, daß sich bei Anregung eines Elektrons in das unbesetzte Orbital starke Relaxationseffekte ergeben (d.h., die Gesamtenergie wird minimal bei Wahl eines Slater=exponenten <1,5). Diese Relaxationseffekte können die angegebenen, theoretischen Anregungsenergien um einige Elektronen=volt reduzieren.

VI. Literaturverzeichnis

- 1) P.W.Anderson, Phys.Rev. 124 (1961) 41
- 2) W.H.Weinberg, R.P.Merrill, Surface Sci. 33 (1972) 493;
39 (1973) 206
- 3) A.J.Bennett, B.McCarroll, R.P.Messner, Surface Sci.
24 (1971) 191; Phys.Rev. B3 (1971) 1397;
B.McCarroll, R.P.Messmer, Surface Sci. 27 (1972) 451;
R.P.Messmer, C.W.Tucker, Jr., K.H.Johnson, Surface Sci.
42 (1974) 341
- 4) J.R.Smith, S.C.Ying, W.Kohn, Phys.Rev.Letters 30 (1973) 610
- 5) R.V.Kasowski, Phys.Rev.Letters 33 (1974) 1147
- 6) J.Hubbard, Proc.Roy.Soc. (London) A276 (1963) 238
- 7) J.R.Schrieffer, R.Gomer, Surface Sci. 25 (1971) 315;
R.H.Paulson, J.R.Schrieffer, Surface Sci. 48 (1975) 329
- 8) T.B.Grimley, J.Vacuum Sci. Technol. 8 (1971) 31;
T.B.Grimley, Ber.Bunsenges. 75 (1971) 1003;
T.B.Grimley, in "Adsorption-Desorption Phenomena", Ed. F.Ricca
(Academic Press, 1972), Seite 215
- 9) D.M.Newns, Phys.Rev. 178 (1969) 1123
- 10) J.W.Gadzuk, Surface Sci. 43 (1974) 44
- 11) S.K.Lyo, R.Gomer, Phys.Rev. B10 (1974) 4161
- 12) D.M.Newns, Phys.Rev Letters 25 (1970) 1575;
T.B.Grimley, B.J.Thorpe, Phys.Letters 37A (1971) 459;
B.J.Thorpe, Surface Sci. 33 (1972) 306;
J.W.Gadzuk, J.K.Hartmann, T.N.Rhodin, Phys.Rev. B4 (1971) 241
- 13) siehe z.B.: J.C.Slater "Quantum Theory of Atomic Structure" Vol.II
(McGraw-Hill, 1960), Seite 1ff
- 14) J.R.Schrieffer, D.C.Mattis, Phys.Rev. 140 (1965) A1412
- 15) C.Herring, "Exchange Interactions Among Itinerant Electrons"
in "Magnetism", Eds. G.T.Rado, H.Suhl, Vol.IV (Academic
Press, New York, 1966)
- 16) A.C.Hewson, D.M.Newns, Japan.J.Appl.Phys.Suppl.2, Pt2
(1974) 121
- 17) T.B.Grimley, J.Phys. C3 (1970) 1934
- 18) T.B.Grimley, C.Pisani, J.Phys. C7 (1974) 2831

- 19) M.Wolfsberg, L.Helmholz, J.Chem.Phys. 20 (1952) 837
- 20) B.Kjällerström, D.J.Scalapino, J.R.Schrieffer, Phys. Rev. 148 (1966) 665
- 21) siehe z.B.: E.Peschl "Funktionentheorie I" (BI, Mannheim, Bd. 131/131a, 1968) Seite 168, Satz 10
- 22) P.O.Löwdin, J.Chem.Phys. 18 (1950) 365
- 23) B.C.Carlson, J.M.Keller, Phys.Rev. 105 (1957) 102
- 24) A.Madhukar, Phys.Rev. B8 (1973) 4458
- 25) B.Feuerbacher, B.Fitton, Phys.Rev. B8 (1973) 4890;
E.W.Plummer, B.J.Waclawski, Proc.Phys.Elec.Conf. (1973)
- 26) J.R.Smith, S.C.Ying, W.Kohn, Solid State Comm., 15 (1974) 1491
- 28) H.D.Hagstrum, G.E.Becker, Phys.Rev.Letters 22 (1969) 1054
- 29) J.E.Demuth, D.W.Jepsen, P.M.Marcus, Phys.Rev.Letters 30 (1973) 669;
C.B.Duke, N.O.Lipari, G.E.Laramore, Electrón.Fisc.Apli. 17 (1974) 139
- 30) D.R.Penn, Phys.Rev.Letters 28 (1972) 1041
- 31) J.W.Gadzuk, Phys.Rev. B10 (1974) 5030
- 32) G.Kemeny, Phys.Rev. 150 (1966) 459;
A.C.Hewson, Phys.Rev. 144 (1966) 420;
A.Oguchi, Progr.Theor.Phys. 43 (1970) 257
- 33) W.Brenig, K.Schönhammer, Z.Phys. 267 (1974) 201
- 34) W.Brenig, Z.Phys. B20 (1975) 55
- 35) N.D.Lang, "The Density-Functional Formalism and the Electronic Structure of Metal Surfaces" in "Solid State Physics", Eds. F.Seitz, D.Turnbull, H.Ehrenreich (Academic Press)
- 36) siehe z.B.: R.A.Smith "Wave Mechanics of Crystalline Solids" (Chapman and Hall LTD., 1969) Seite 209
- 37) L.F.Matheiss, Phys.Rev. 153 (1964) A1339
- 38) S.Bhatnagar, Phys.Rev. 183 (1969) 657
- 39) F.M.Mueller, A.J.Freeman, J.O.Dimmock, A.M.Furdyna, Phys.Rev. B1 (1969) 4617

- 40) W.Kohn, J.Onffroy, Phys.Rev. B8 (1973) 2485;
W.Kohn, Phys.Rev. B8 (1973) 4388;
- 41) T.B.Grimley, in "The Structure and Properties of Metal Surfaces" (Honda Memorial Foundation, Japan)
- 42) T.B.Grimley, Proc. Phys.Soc. 90 (1967) 751
- 43) D.R.Penn, Surface Sci. 39 (1973) 333
- 44) siehe z.B.: V.Heine, Japan.J.Appl.Phys.Suppl2, Pt.2 (1974) 679
- 45) J.J.Rehr, W.Kohn, Phys.Rev. B10 (1974) 448;
J.G.Gay, J.R.Smith, Phys.Rev. B9 (1974) 4151
- 46) J.R.Smith, J.G.Gay, Phys.Rev.Letters 32 (1974) 774
- 47) R.Haydock, V.Heine, M.J.Kelly, J.B.Pendry, Phys.Rev. Letters 29 (1972) 868;
R.Haydock, V.Heine, M.J.Kelly, J.Phys. C5 (1972) 2845;
R.Haydock, M.J.Kelly, Surface Sci. 38 (1973) 139;
M.J.Kelly, Surface Sci. 43 (1974) 587
- 48) I.Eliezzer, Y.K.Pan, Theoret. Chim.Acta (Berl.) 16 (1970) 63;
I.Eliezzer, H.S.Taylor, J.K.Williams, J.Chem.Phys. 47 (1967) 2165
- 49) G.Doyen, G.Ertl, Surface Sci. 43 (1974) 197
- 50) E.Clementi, D.L.Raimondi, W.P.Reinhardt, J.Chem.Phys. 47 (1967) 1300
- 51) J.W.Richardson, W.C.Nieupoort, R.P.Powell, W.F.Edgell, J.Chem.Phys. 36 (1962) 1057
- 52) H.Basch, H.Gray, Theoret.Chim.Acta 4 (1966) 367
- 53) G.Blyholder, J.Phys.Chem. 68 (1964) 2772
- 54) T.B.Grimley in "Molecular Processes on Solid Surfaces",
Eds.Drauglis, Gretz, Jaffee (McGraw-Hill, New York, 1969)
Seite 299
- 55) H.Kölbel, K.D.Tillmetz, Ber.Bunsenges. 76 (1972) 1156;
P.Kadura, C.Opitz, Z.phys.Chemie, Leipzig 250 (1972) 168;
J.V.Robertson, C.W.Wilmsen, J.Vacuum Sci.Technol. 9 (1972) 901
- 56) G.Blyholder, J.Vac.Sci.Technol. 11 (1974) 865
- 57) I.P.Patra, O.Robaux, J.Vac.Sci.Technol. 12 (1975) 242;
J.T.Waber, H.Adachi, F.W.Averill, D.E.Ellis, Japan.
J.Appl.Phys.Suppl.2, Pt.2, (1974) 695

- 58) J.A.Pople, G.A.Segal, J.Chem.Phys. 43 (1965) S136
- 59) L.S.Cederbaum, private Mitteilung
- 60) Alle in der vorliegenden Arbeit gezeigten experimentellen UPS-Spektren entstammen, mit Ausnahme des Spektrums für O/Ag, der Arbeitsgruppe H.Conrad, G.Ertl, J.Küppers, E.E.Latta
- 61) D.E.Eastman, J.K.Cashion, Phys.Rev.Letters 27 (1971) 1520
- 62) J.C.Fuggle, T.E.Madey, M.Steinkilberg, D.Menzel, Phys. Letters A, im Druck
- 63) I.H.Hillier, M.F.Guest, B.R.Higgison, D.R.Lloyd, Mol. Phys. 27 (1974) 215
- 64) L.S.Cederbaum, W.Domcke, W.von Niessen, W.Brenig, zur Veröffentlichung vorgesehen
- 65) P.J.Page, P.M.Williams, Faraday Discussion of the Chemical Society 58 (1975) im Druck
- 66) K.Christmann, O.Schober, G.Ertl, J.Chem. Phys. 60 (1974) 4719
- 67) J.C.Tracy, J.Chem.Phys. 56 (1972) 2736
- 68) H.H.Madden, J.Küppers, G.Ertl, J.Chem.Phys. 57 (1973) 3401
- 69) T.N.Taylor, R.J.Estrup, J.Vacuum Sci.Technol. 10 (1973) 26
- 70) J.Pritchard, J.Vacuum Sci.Technol. 9 (1972) 895
- 71) J.C.Tracy, J.Chem.Phys. 56 (1972) 2748
- 72) H.Conrad, G.Ertl, J.Küppers, E.E.Latta, zur Veröffentlichung vorgesehen
- 73) G.Ertl, J.Koch, Z.Naturforschung 25A (1970) 1906
- 74) J.C.Tracy, P.W.Palmberg, J.Chem.Phys. 51 (1969) 4852
- 75) H.Conrad, G.Ertl, J.Koch, E.E.Latta, Surface Sci. 43 (1974) 462
- 76) M.H.Armbruster, J.B.Austin, J.Am.Chem.Soc. 66 (1944) 159
- 77) O.Beeck, W.A.Cole, A.Wheeler, Disc.Faraday Soc. 2 (1950) 314;
O.Beeck, Advan.Catalysis 2 (1950) 151
- 78) D.A.King, Surface Sci. 9 (1968) 375

- 79) B.J.Ransil, Rev.Mod.Phys. 32 (1960) 245
- 80) H.Brion, C.Moser, M.Yamazaki, J.Chem.Phys. 30 (1959) 673
- 81) H.Conrad, G.Ertl, J.Küppers, E.E.Latta, zur Veröffentlichung vorgesehen
- 82) H.Conrad, E.E.Latta, private Mitteilung
- 83) J.W.Gadzuk, in "Surface Physics of Crystalline Materials", Ed. J.M.Blakely (Academic Press, New York)
- 84) K.Christmann, O.Schober, G.Ertl, M.Neumann, J.Chem.Phys. 60 (1974) 4528
- 85) Landolt-Börnstein, I.Band, 2. Teil (Springer, Berlin, 1951)
- 86) K.Christmann, G.Ertl, O.Schober, Surface Sci. 40 (1973) 61
- 87) A.Herzenberg, F.Mandl, Proc.Roy.Soc. (London) A274 (1963) 253
- 88) O.Schober, Dissertation, Hannover, 1973
- 89) H.Conrad, G.Ertl, J.Küppers, E.E.Latta, zur Veröffentlichung vorgesehen
- 90) D.J.M.Fassaert, H.Verbeeck, A.van der Avoird, Surface Sci. 29 (1972) 501
- 91) H.Conrad, G.Ertl, E.E.Latta, Surface Sci. 41 (1974) 435
- 92) A.U.MacRae, Surface Sci. 1 (1964) 319;
G.Ertl, Surface Sci. 6 (1967) 208;
L.H.Germer, J.W.May, R.J.Szostak, Surface Sci. 8 (1967) 130
- 93) Y.S.Huang, S.G.Davison, W.M.Fairbairn
- 94) K.H.Johnson, R.P.Messmer, J.Vac.Sci.Technol. 11 (1974) 236
- 95) N.Rösch, zur Veröffentlichung vorgesehen
- 96) C.E.Moore:"Atomic Energy Levels as Derived from the Analysis of Optical Spectra", Vol1 (Circular of the National Bureau of Standards 467, 1949)
- 97) D.Brennan, D.O.Hayward, B.M.W.Trappnell, Proc.Roy.Soc. (London) A256 (1960) 81
- 98) T.B.Grimley, Proc.Phys.Soc. 90 (1967) 751
- 99) T.L.Einstein, J.R.Schrieffer, Phys.Rev. B7 (1973) 3629
- 100) J.Koch, Dissertation, Hannover 1972

- 101) G.Ertl, P.Rau, Surface Sci. 15 (1969) 443
- 102) A.M.Bradshaw, D.Menzel, M.Steinkilberg, Faraday Discussion of the Chemical Society 58, im Druck
- 103) K.Christmann, G.Ertl, Surface Sci. 32 (1972) 122
- 104) R.S.Mulliken, J.Chem.Phys. 23 (1955) 1833
- 105) J.Küppers, Surface Sci. 36 (1973) 53

Lebenslauf

21. August 1946	geboren in Wesermünde (jetzt Bremerhaven) als Sohn des Fischgroßhändlers Karl Gerold Doyen und seiner Ehefrau Renate, geb. von Heiden
1953 - 1957	Grundschule in Bremerhaven
1957 - 1966	math. naturwiss. Gymnasium der Humboldt= schule Bremerhaven
April 1966	Reifeprüfung an der Humboldtschule Bremerhaven
Frühjahr bis Herbst 1966	Praktikum zum Studium der Elektrotechnik in Bremerhaven und Bremen
November 1966	Immatrikulation an der Technischen Universität Hannover, Fachrichtung Elektrot.
Sommersemester 1967	Umschreiben auf Fachrichtung Physik
Februar 1969	Diplomvorprüfung an der TU-Hannover
Oktober 1970 - Juni 1971	Auslandsstudium an der Universität Durham (Großbritannien)
Juli 1971	Beginn der Diplomarbeit an der TU-Han= nover bei Prof. Dr. G. Ertl
Juli 1972	Diplomhauptprüfung an der TU-Hannover
August 1972	Beginn der Arbeit zu einer Dissertation am Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der TU-Hannover unter Leitung von Prof. Dr. G. Ertl
August 1973	Fortsetzung der Arbeit zu einer Disser= tation am physikalisch chemischen Institut der Universität München bei Prof. Dr. G. Ertl

